

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Problem Image Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 1 9 日  
Date of Application:

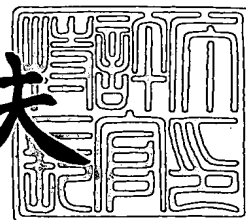
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 6 7 6 6 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 6 7 6 6 3 ]

出      願      人                      富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 8 2 2 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04242

【提出日】 平成14年12月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 大関 智之

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料、および画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の一面上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤、及びバインダーを含有する画像形成層を有する熱現像感光材料において、前記感光性ハロゲン化銀が、1) ヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であり、かつ、2) 平均球相当直径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 前記感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像後に実質的に低下させる化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 前記感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像後に実質的に低下させる化合物として、ヨウ化銀錯形成剤を含有することを特徴とする請求項 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 前記感光性ハロゲン化銀がアスペクト比が2以上の平板状粒子であることを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 前記感光性ハロゲン化銀粒子の投影面積の少なくとも50%以上がアスペクト比2以上50以下の平板状粒子であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 6】 前記感光性ハロゲン化銀の平均球相当直径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～請求項 5 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

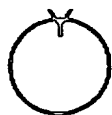
【請求項 7】 前記感光性ハロゲン化銀がヨウ化銀含有率が70モル%以上100モル%以下であることを特徴とする請求項 1～請求項 6 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 8】 前記感光性ハロゲン化銀がヨウ化銀含有率が80モル%以上100モル%以下であることを特徴とする請求項 1～請求項 7 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 9】 前記感光性ハロゲン化銀がヨウ化銀含有率が 90 モル%以上 100 モル%以下であることを特徴とする請求項 1～請求項 8 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 10】 前記ヨウ化銀錯形成剤が下記一般式 (1) または一般式 (2) で表される化合物であることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【化 1】



一般式 (1)

一般式 (2)

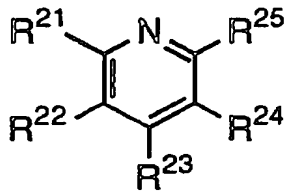
一般式 (1) において、Y は窒素原子または硫黄原子の少なくとも一方を含有する 5-7 員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Y により形成される複素環は飽和であっても不飽和であってもよく、置換基を有していてもよい。また、Y により形成される複素環上の置換基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

一般式 (2) において、Z は水素原子または置換基を表す。n は 1 ないし 2 の整数を表す。n が 1 のとき、S と Z とは二重結合で結合していることを表し、n が 2 のとき、S と二個の Z とはそれぞれ単結合で結合していることを表す。n が 1 のとき、Z が水素原子を表すことはない。n が 2 のとき、二個の Z は同一であっても異なっても良いが、二個の Z のいずれもが水素原子を表すことはない。

【請求項 11】 前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表されるピリジン誘導体であることを特徴とする、請求項 10 に記載の熱現像感光材料。

一般式 (3)

## 【化 2】

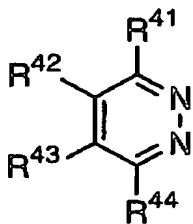


一般式 (3) において、R<sup>21</sup>-R<sup>25</sup>は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R<sup>21</sup>-R<sup>25</sup>は互いに結合して、飽和または不飽和の環を形成していてもよい。

【請求項 12】 前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (4) で表されるピリダジン誘導体であることを特徴とする、請求項 10 に記載の熱現像感光材料。

一般式 (4)

## 【化 3】

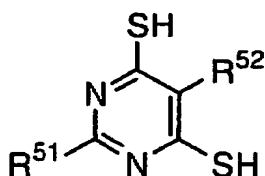


一般式 (4) において、R<sup>41</sup>-R<sup>44</sup>は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R<sup>41</sup>-R<sup>44</sup>は互いに結合して、飽和または不飽和の環を形成していてもよい。

【請求項 13】 前記一般式 (1) で表される化合物が、少なくとも一つのメルカプト基を置換基として有し、窒素原子または硫黄原子の少なくとも一方を含有する 5-7 員複素環であることを特徴とする、請求項 10 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 14】 前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (5) ~ (7) で表される化合物であることを特徴とする、請求項 10 に記載の熱現像感光材料。

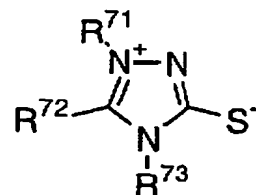
## 【化 4】



一般式 (5)



一般式 (6)

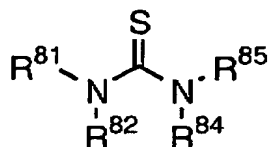


一般式 (7)

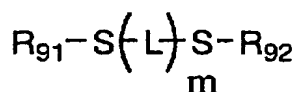
一般式 (5) ~ (7) において、R<sup>51</sup>-R<sup>52</sup>、R<sup>61</sup>-R<sup>62</sup>、R<sup>71</sup>-R<sup>73</sup>は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。

【請求項 15】 前記一般式 (2) で表される化合物が、下記一般式 (8) または (9) で表される化合物であることを特徴とする、請求項 10 に記載の熱現像感光材料。

## 【化 5】



一般式 (8)



一般式 (9)

一般式 (8) および (9) において、R<sup>81</sup>-R<sup>85</sup>、R<sup>91</sup>-R<sup>92</sup>は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。Lは2価の連結基を表し、mは0または1である。。

【請求項 16】 前記一般式 (1) で表される化合物が含窒素複素環化合物であり、かつ、その共役酸のテトラヒドロフラン/水 (3/2) 混合溶液中での 25℃での酸解離定数 (pKa) が3ないし8であることを特徴とする、請求項 10 ~ 14 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 17】 前記一般式 (1) で表される化合物が、前記一般式 (3) で表されるピリジン誘導体であり、かつ、その共役酸のテトラヒドロフラン/水 (3/2) 混合溶液中での 25℃での酸解離定数 (pKa) が3ないし8であることを特徴とする、請求項 10、11、または16のいずれかに記載の熱現像感光



材料。

【請求項 18】フタル酸、もしくはフタル酸誘導体を含むことを特徴とする請求項 1～請求項 17 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 19】1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、後続反応によってさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物を含むことを特徴とする請求項 1～請求項 18 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 20】前記 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、後続反応によってさらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物が、下記のタイプ 1～タイプ 5 の化合物より選ばれる少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 19 に記載の熱現像感光材料。

タイプ 1 の化合物

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴ってさらに 2 電子以上の電子を放出し得る化合物である。

タイプ 2 の化合物

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴ってさらにもう 1 電子を放出し得る化合物であって、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を 2 つ以上有する化合物である。

タイプ 3 の化合物

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物である。

タイプ 4 の化合物

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き分子内の環開裂反応を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物である。

タイプ 5 の化合物

X-Y で表される化合物において X は還元性基を、Y は脱離基を表し、X で表される還元性基が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き X-Y 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう 1 電子を放出し得る化合物。

【請求項 21】現像促進剤を含むことを特徴とする請求項 1～請求項 2

0 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 22】 ハロゲン化銀への吸着基と還元性基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1～請求項 21 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 23】 前記吸着基と還元性基を有する化合物として、下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 22 に記載の熱現像感光材料。

一般式 (I)  $A - (W)_n - B$

[一般式 (I) 中、A はハロゲン化銀に吸着可能な基 (以後、吸着基と呼ぶ) を表し、W は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、B は還元基を表す。]

【請求項 24】 前記画像形成層を前記支持体の両面に有することを特徴とする請求項 1～請求項 23 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 25】 X 線増感スクリーンを用いて X 線により画像露光される請求項 24 の熱現像感光材料であって、該 X 線増感スクリーンの主発光ピーク波長と同一の波長を有し、かつ半値幅が  $15 \pm 5 \text{ nm}$  である単色光で露光し、熱現像処理した後、露光面とは逆側の画像形成層を除去して得られる画像の濃度が最低濃度に 0.5 を加えた濃度となるのに必要な露光量が、 $0.005 \text{ ルクス} \cdot \text{秒}$  以上  $0.07 \text{ ルクス} \cdot \text{秒}$  以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 26】 請求項 24、または請求項 25 に記載の熱現像感光材料を用いた画像形成方法であって、

- (a) 該熱現像感光材料を 1 対の X 線増感スクリーンの間に設置することにより画像形成用組立体を得る工程、
- (b) 該組立体と X 線源との間に被検体を配置する工程、
- (c) 該被検体にエネルギーレベルが  $25 \text{ kVp} \sim 125 \text{ kVp}$  の範囲にある X 線を照射する工程、
- (d) 該熱現像感光材料を該組立体から取り出す工程、
- (e) 取り出した該熱現像感光材料を  $90^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$  の範囲の温度で加熱する工程を含んでなる画像形成方法。

【請求項 27】 前記画像形成層を前記支持体の片面にのみに有し、X 線増

感スクリーンの主発光ピーク波長と同一の波長を有し、かつ半値幅が $15 \pm 5$  nmである単色光で露光し、熱現像処理して得られる画像の濃度が最低濃度に0.5を加えた濃度となるのに必要な露光量が、0.01ルクス・秒以上0.07ルクス・秒以下であり、かつ、画像のコントラストが3.0以上5.0以下であることを特徴とする請求項1～請求項23のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項28】 請求項27に記載の熱現像感光材料を用いて、管電圧40 kV以下のX線を用いて軟部組織を撮影することを特徴とする画像形成方法。

【請求項29】 紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項1～請求項24、および請求項27のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項30】 紫外領域に発光ピークを有するX線増感スクリーンを組み合わせ用いられることを特徴とする請求項29に記載の熱現像感光材料。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料、および画像形成方法に関し、特にヨウ化銀含量の高いハロゲン化銀乳剤を用いた熱現像感光材料、および画像形成方法に関するものである。さらに、感度が大幅に改善され、かつ低かぶりで現像処理後の画像保存性が優れた熱現像感光材料、および画像形成方法に関するものである。

#### 【0002】

#### 【従来技術】

近年、医療分野や印刷製版分野において環境保全、省スペースの観点から写真現像処理のドライ化が強く望まれている。これらの分野では、デジタル化が進展し、画像情報をコンピューターに取り込み、保存、そして必要な場合には加工し、通信によって必要な場所で、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより感光材料に出力し、現像して画像をその場で作成するシステムが急速に広がってきている。感光材料としては、高い照度のレーザー露光で記録することができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することが必要とされている。このようなデジタル・イメージング記録材料としては、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピ

ーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像のように診断能力を決定する画質（鮮鋭度、粒状性、階調、色調）の点、記録スピード（感度）の点で、不満足であり、従来の湿式現像の医療用銀塩フィルムを代替できるレベルに到達していない。

#### 【0003】

有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、既に知られている（例えば、特許文献1、2、非特許文献1参照。）。このシステムにおいては、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、感光性ハロゲン化銀、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した画像形成層を有している。

#### 【0004】

熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば80℃以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。その結果、露光領域に黒色の銀画像が形成される。熱現像感光材料は、多くの文献に開示され、また、実用的には医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャーFM-DPLが発売された（例えば、特許文献3、4参照。）。

#### 【0005】

この様な有機銀塩を利用した画像形成システムは、定着工程がないため熱現像後もハロゲン化銀が膜中に残存するので、本質的に2つの大きな問題を抱えていた。

#### 【0006】

その一つは、現像処理後の画像保存性、特に光が当たったときのプリントアウトの悪化であった。このプリントアウトを改良する手段としてヨウ化銀を利用する方法が知られている。臭化銀あるいは、ヨウド含有率が5モル%以下のヨウ臭化銀に比べて極めてプリントアウトをしにくい特性を有していて、抜本的にこの問題を解決しうる可能性を有する。しかしながら、これまで知られているヨウ化銀粒子は極めて感度が低く、現実のシステムに利用しうる感度には遥かに及んでいない。また、感度を向上させるために、光電子と正孔の再結合を防止する手段

を施すとプリントアウトに優れる特性が失われてしまう問題を内在していた。

#### 【0007】

ヨウ化銀写真乳剤の感度を増加させる手段としては、学術文献において、亜硝酸ナトリウム、ピロガロール、ハイドロキノンなどのハロゲン受容体や硝酸銀水溶液への浸漬や、pAg 7.5で硫黄増感することなどにより、増感することが知られていた（例えば、非特許文献2～4参照。）。しかし、これらのハロゲン受容体の増感効果は、本発明が対象とする熱現像感光材料においてはその効果は非常に小さく極めて不十分であった。

#### 【0008】

もう一つの問題は、残存するハロゲン化銀による光散乱のため、膜が白濁し半透明～不透明となってしまう、画質を悪化させることであった。この問題を解決するため、感光性ハロゲン化銀を微粒子（実用されている領域では、 $0.15\mu\text{m}$ ～ $0.08\mu\text{m}$ ）にして、添加量をできる限り減らして、ハロゲン化銀による白濁を少なくする手段が現実的な手段として採用された。しかしながら、この妥協策は、感度をさらに低下せしめ、白濁も完全には解決されず、乳濁が残り膜にヘイズを与えたままであった。

#### 【0009】

湿式現像処理方式の場合、現像処理後にハロゲン化銀溶剤を含む定着液で処理することにより、残存するハロゲン化銀を除去している。ハロゲン化銀溶剤としては、銀イオンと錯体を形成し得る種々の無機および有機化合物が知られている。

ドライ熱現像処理においても同様の定着手段を組み込む試みが、過去において試されている。例えば、銀イオンと錯体を形成し得る化合物を膜中に内蔵して、熱現像によりハロゲン化銀を可溶化すること（通常、定着と呼ばれる）が提案されている（特許文献5参照。）。が、臭化銀あるいは塩臭化銀に関するものであり、また、定着のために後加熱する必要がある、加熱条件も $155^{\circ}\text{C}$ ～ $160^{\circ}\text{C}$ と高い温度を必要とし、定着しにくい系であった。また、銀イオンと錯体を形成し得る化合物を含有す別のシート（定着シート）を用意し、熱現像感光材料を熱現像し画像を形成した後、定着シートと重ね合わせて加熱して残存するハロゲン化銀を溶

解し取り除くことも提案されている（特許文献6参照。）が、2シートをであるため、処理工程が複雑化し、工程の動作安定性確保が困難になること、処理後に定着シートを廃棄する必要がある廃材を発生させることが実用的観点から障害となる。

#### 【0010】

また、上記以外に熱現像における定着方法として、マイクロカプセルの中にハロゲン化銀の定着剤を内包しておき、熱現像で定着剤を放出して作用させる方法が提案されている（特許文献7参照。）が、定着剤を効果的に放出させる設計が難しい。熱現像後に定着液を用いて定着する方法も提案されている（特許文献8・9参照。）が、湿式処理を必要とする点で完全乾式処理にふさわしくない。

以上のように、従来、知られている膜の濁りの改良方法はいずれも弊害が大きく、実用に際しては困難性が大きかった。

#### 【0011】

一方、上述の熱現像感光材料を撮影用感光材料に応用する試みが提案されている。ここで言う撮影用感光材料とは、レーザー光などで走査露光により画像情報を書き込むものではなく、画像を面露光により記録するものである。従来、湿式現像感光材料分野では、一般に用いられ、医療用途では直接あるいは間接X線フィルム、マンモグラフィフィルムなど、印刷用各種製版フィルム、工業用記録フィルム、あるいは一般カメラによる撮影用フィルムなどが知られている。例えば、青色の蛍光増感紙を利用した両面塗布型X線用熱現像感光材料（例えば、特許文献10参照。）、ヨウ臭化銀の平板粒子を用いた熱現像感光材料（例えば、特許文献11参照。）、あるいは（100）主平面を有する塩化銀含有率の高い平板粒子を支持体の両面に塗設した医療用感光材料も特許文献に開示されている（例えば、特許文献12参照。）。また、両面塗布熱現像感光材料は、その他の特許文献にも開示されている（例えば、特許文献13～16参照。）。しかしながら、これらの公知例では、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子ハロゲン化銀を用いるとヘイズの悪化を伴わないが低感度であり、撮影用には実用に耐えないものであり、一方、 $0.5\mu\text{m}$ 以上のハロゲン化銀粒子を用いた場合は残存するハロゲン化銀によるヘイズの悪化、およびプリントアウトの悪化による画像品質の劣化が激しく、

実用に耐えるものではなかった。

【 0 0 1 2 】

ハロゲン化銀粒子として、ヨウ化銀の平板粒子を用いた感光材料は湿式現像分野では知られているが（例えば、特許文献 1 7、1 8 参照。）、熱現像感光材料ではその応用は例がない。その理由は上述のように低感度であり、有効な増感手段がなく、また熱現像ではさらに技術的バリアーが高くなることが原因であった。

【 0 0 1 3 】

このような撮影用感光材料に用いるためには、熱現像感光材料として更に高い感度が要求され、また得られる画像のヘイズなどの画質も更に一段と高いレベルを供給される。

【 0 0 1 4 】

【特許文献 1】

米国特許第3152904号公報

【特許文献 2】

米国特許第3457075号公報

【特許文献 3】

米国特許第2910377号公報

【特許文献 4】

特公昭43-4924号公報

【特許文献 5】

特開平8-76317号公報

【特許文献 6】

特開平9-166845号公報

【特許文献 7】

特開平8-82886号公報

【特許文献 8】

特開昭51-104826号公報

【特許文献 9】

特開昭62-133454号公報

【特許文献 1 0】

特許第3229344号公報

【特許文献 1 1】

特開昭59-142539号公報

【特許文献 1 2】

特開平10-282606号公報

【特許文献 1 3】

特開2000-227642号公報

【特許文献 1 4】

特開2001-22027号公報

【特許文献 1 5】

特開2001-109101号公報

【特許文献 1 6】

特開2002-90941号公報

【特許文献 1 7】

特開昭59-11934号公報

【特許文献 1 8】

特開昭59-119350号公報

【非特許文献 1】

D.H.Klosterboer著、「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、スタージ(Sturge)、V.ウォールワース(Walworth)、A.シェップ(Shepp)編集、第9章、第279頁、1989年発行

【非特許文献 2】

ジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス、8巻、119頁、1960年発行

【非特許文献 3】



ジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス、28 巻、163 頁、  
1980 年発行

【非特許文献 4】

フォトグラフィック サイエンス アンド エンジニアリング、5 巻、21  
6 頁、1961 年発行

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高ヨウ化銀を用いた熱現像感光材料、および画像形成方法において高感度で低かぶりの画像保存性の優れた熱現像感光材料、および画像形成方法を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、下記的手段によって達成された。

(1) 支持体の一方面上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤、及びバインダーを含有する画像形成層を有する熱現像感光材料において、前記感光性ハロゲン化銀が、1) ヨウ化銀含有率が 40 モル%以上 100 モル%以下であり、かつ、2) 平均球相当直径が  $0.3 \mu\text{m}$  以上  $5.0 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

(2) 前記感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像後に実質的に低下させる化合物を含有することを特徴とする (1) に記載の熱現像感光材料。

(3) 前記感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像後に実質的に低下させる化合物として、ヨウ化銀錯形成剤を含有することを特徴とする (2) に記載の熱現像感光材料。

【0017】

(4) 前記感光性ハロゲン化銀がアスペクト比が 2 以上の平板状粒子であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(5) 前記感光性ハロゲン化銀粒子の投影面積の少なくとも 50% 以上がアスペクト比 2 以上 50 以下の平板状粒子であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(6) 前記感光性ハロゲン化銀の平均球相当直径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(7) 前記感光性ハロゲン化銀がヨウ化銀含有率が70モル%以上100モル%以下であることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(8) 前記感光性ハロゲン化銀がヨウ化銀含有率が80モル%以上100モル%以下であることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(9) 前記感光性ハロゲン化銀がヨウ化銀含有率が90モル%以上100モル%以下であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(10) 前記ヨウ化銀錯形成剤が下記一般式(1)または一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする、(1)～(9)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0018】

【化6】



一般式 (1)



一般式 (2)

【0019】

一般式(1)において、Yは窒素原子または硫黄原子の少なくとも一方を含有する5～7員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Yにより形成される複素環は飽和であっても不飽和であってもよく、置換基を有していてもよい。また、Yにより形成される複素環上の置換基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

一般式(2)において、Zは水素原子または置換基を表す。nは1ないし2

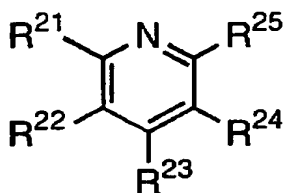
の整数を表す。nが1のとき、SとZとは二重結合で結合していることを表し、nが2のとき、Sと二個のZとはそれぞれ単結合で結合していることを表す。nが1のとき、Zが水素原子を表すことはない。nが2のとき、二個のZは同一であっても異なっても良いが、二個のZのいずれもが水素原子を表すことはない。

(11) 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(3)で表されるピリジン誘導体であることを特徴とする、(10)に記載の熱現像感光材料。

【0020】

一般式(3)

【化7】



【0021】

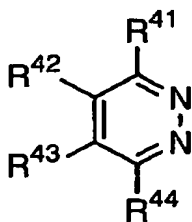
一般式(3)において、R<sup>21</sup>-R<sup>25</sup>は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R<sup>21</sup>-R<sup>25</sup>は互いに結合して、飽和または不飽和の環を形成していてもよい。

(12) 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(4)で表されるピリダジン誘導体であることを特徴とする、(10)に記載の熱現像感光材料。

【0022】

一般式(4)

【化8】



## 【0023】

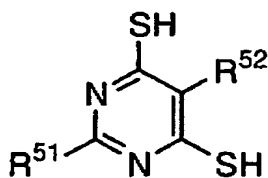
一般式(4)において、 $R^{41}$ - $R^{44}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $R^{41}$ - $R^{44}$ は互いに結合して、飽和または不飽和の環を形成していてもよい。

(13) 前記一般式(1)で表される化合物が、少なくとも一つのメルカプト基を置換基として有し、窒素原子または硫黄原子の少なくとも一方を含有する5-7員複素環であることを特徴とする、(10)に記載の熱現像感光材料。

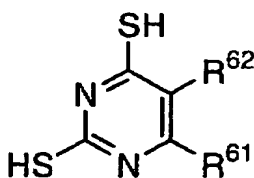
(14) 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(5)～(7)で表される化合物であることを特徴とする、(10)に記載の熱現像感光材料。

## 【0024】

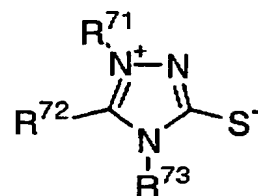
## 【化9】



一般式(5)



一般式(6)



一般式(7)

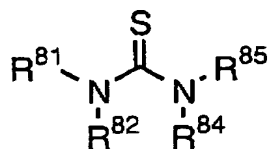
## 【0025】

一般式(5)～(7)において、 $R^{51}$ - $R^{52}$ 、 $R^{61}$ - $R^{62}$ 、 $R^{71}$ - $R^{73}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。

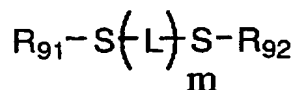
(15) 前記一般式(2)で表される化合物が、下記一般式(8)または(9)で表される化合物であることを特徴とする、(10)に記載の熱現像感光材料。

## 【0026】

【化10】



一般式 (8)



一般式 (9)

【0027】

一般式 (8) および (9) において、 $\text{R}^{81}$ – $\text{R}^{85}$ 、 $\text{R}^{91}$ – $\text{R}^{92}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。Lは2価の連結基を表し、mは0または1である。

(16) 前記一般式 (1) で表される化合物が含窒素複素環化合物であり、かつ、その共役酸のテトラヒドロフラン／水 (3/2) 混合溶液中での25℃での酸解離定数 (pKa) が3ないし8であることを特徴とする、(10)～(14)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(17) 前記一般式 (1) で表される化合物が、前記一般式 (3) で表されるピリジン誘導体であり、かつ、その共役酸のテトラヒドロフラン／水 (3/2) 混合溶液中での25℃での酸解離定数 (pKa) が3ないし8であることを特徴とする、(10)、(11)、または(16)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0028】

(18) フタル酸、もしくはフタル酸誘導体を含有することを特徴とする(1)～(17)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(19) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、後続反応によってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物を含有することを特徴とする(1)～(18)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(20) 前記1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、後続反応によってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物が、下記のタイプ1～タイプ5の化合物より選ばれる少なくとも一つの化合物であることを特徴とする(19)に記載の熱現像感光材料。

## タイプ1の化合物

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴ってさらに2電子以上の電子を放出し得る化合物である。

## タイプ2の化合物

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴ってさらにもう1電子を放出し得る化合物であって、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物である。

## タイプ3の化合物

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合形成過程を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物である。

## タイプ4の化合物

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く分子内の環開裂反応を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物である。

## タイプ5の化合物

X-Yで表される化合物においてXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続くX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物。

## 【0029】

(21) 現像促進剤を含有することを特徴とする(1)～(20)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(22) ハロゲン化銀への吸着基と還元性基を有する化合物を含有することを特徴とする(1)～(21)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(23) 前記吸着基と還元性基を有する化合物として、下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とする(22)に記載の熱現像感光材料。

一般式(I)  $A-(W)_n-B$

[一般式(I)中、Aはハロゲン化銀に吸着可能な基(以後、吸着基と呼ぶ)を表し、Wは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Bは還元基を表す。

]

(24) 前記画像形成層を前記支持体の両面に有することを特徴とする (1) ~ (23) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(25) X線増感スクリーンを用いてX線により画像露光される(24)の熱現像感光材料であって、該X線増感スクリーンの主発光ピーク波長と同一の波長を有し、かつ半値幅が $15 \pm 5$  nmである単色光で露光し、熱現像処理した後、露光面とは逆側の画像形成層を除去して得られる画像の濃度が最低濃度に0.5を加えた濃度となるのに必要な露光量が、0.005ルクス・秒以上0.07ルクス・秒以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

#### 【0030】

(26) (24)、または(25)に記載の熱現像感光材料を用いた画像形成方法であって、

(a) 該熱現像感光材料を1対のX線増感スクリーンの間に設置することにより画像形成用組立体を得る工程、

(b) 該組立体とX線源との間に被検体を配置する工程、

(c) 該被検体にエネルギーレベルが25 kV<sub>p</sub> ~ 125 kV<sub>p</sub>の範囲にあるX線を照射する工程、

(d) 該熱現像感光材料を該組立体から取り出す工程、

(e) 取り出した該熱現像感光材料を90℃~180℃の範囲の温度で加熱する工程を含んでなる画像形成方法。

#### 【0031】

(27) 前記画像形成層を前記支持体の片面にのみに有し、X線増感スクリーンの主発光ピーク波長と同一の波長を有し、かつ半値幅が $15 \pm 5$  nmである単色光で露光し、熱現像処理して得られる画像の濃度が最低濃度に0.5を加えた濃度となるのに必要な露光量が、0.01ルクス・秒以上0.07ルクス・秒以下であり、かつ、画像のコントラストが3.0以上5.0以下であることを特徴とする(1) ~ (23) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(28) (27)に記載の熱現像感光材料を用いて、管電圧40 kV以下のX線を用いて軟部組織を撮影することを特徴とする画像形成方法。

(29) 紫外線吸収剤を含有することを特徴とする(1) ~ (24)、および

(27) のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(30) 紫外領域に発光ピークを有するX線増感スクリーンを組み合わせて用いられることを特徴とする(29)に記載の熱現像感光材料。

### 【0032】

#### 【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

#### 1. 熱現像感光材料

本発明の熱現像感光材料は、支持体の少なくとも一方面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する画像形成層を有している。また、好ましくは画像形成層の上に表面保護層、あるいはその反対面にバック層やバック保護層などを有してもよい。

これらの各層の構成、およびその好ましい成分について詳しく説明する。

### 【0033】

(感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像後に実施的に減少させる化合物)

本発明においては、感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像前に対して熱現像後に実施的に減少させる化合物を含有するのが好ましい。

本発明においては、感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像後に実施的に減少させる化合物として、ヨウ化銀錯形成剤を用いるのが特に好ましい。

### 【0034】

(ヨウ化銀錯形成剤の説明)

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、化合物中の窒素原子または硫黄原子の少なくとも一つが配位原子(電子供与体:ルイス塩基)として銀イオンに電子供与するルイス酸塩基反応に寄与することが可能である。錯体の安定性は、逐次安定度定数または全安定度定数で定義されるが、銀イオン、ヨウドイオン、および該銀錯形成剤の3者の組合せに依存する。一般的な指針として、分子内キレート環形成によるキレート効果や、配位子の酸塩基解離定数の増大などの手段によって、大きな安定度定数を得ることが可能である。

### 【0035】



本発明におけるヨウ化銀錯形成剤の作用機構は明確に解明されたわけではないが、ヨウドイオンおよび銀イオンを含む少なくとも3元の成分よりなる安定な錯体を形成することによりヨウ化銀を可溶化するものと推定される。本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は臭化銀や塩化銀を可溶化する能力は乏しいが、ヨウ化銀に対して特異的に作用する。

#### 【0036】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤によって画像保存性が改良される機構の詳細は明らかではないが、感光性ハロゲン化銀の少なくとも一部と本発明におけるヨウ化銀錯形成剤とが熱現像時に反応することにより錯体を形成し、感光性が低下または消失することによるものであって、特に、光照射下での画像保存性が大きく改良されるものと考えられる。また同時に、ハロゲン化銀による膜の濁りも減少する結果、クリアな高画質の画像が得られることも大きな特徴である。膜の濁りは、分光吸収スペクトルの紫外可視吸収の減少で確認することができる。

#### 【0037】

本発明において、感光性ハロゲン化銀の紫外可視吸収スペクトルは、透過法あるいは反射法により測定することができる。熱現像感光材料に添加された他の化合物に由来する吸収が感光性ハロゲン化銀の吸収と重なる場合には、差スペクトルあるいは溶媒による他の化合物の除去などの手段を単独で用いるか組み合わせることにより、感光性ハロゲン化銀の紫外可視吸収スペクトルを観察できる。

#### 【0038】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤が従来の銀イオン錯形成剤と明確に異なるのは、ヨウドイオンが安定な錯体を形成する上に必須であることである。従来の銀イオン錯形成剤は、臭化銀、塩化銀、あるいはベヘン酸銀などの有機銀塩など銀イオンを含む塩に対して溶解作用するのに対して、本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、ヨウ化銀が存在しないと作用しないところに大きな特徴がある。

#### 【0039】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤として好ましい化合物は、一般式(1)、もしくは一般式(2)で表される化合物である。

一般式(1)において、Yは窒素原子または硫黄原子の少なくとも一方を含有

する 5-7 員複素環を形成するのに必要非金属原子群を表す。Y により形成される複素環は飽和であっても不飽和であってもよく、置換基を有していてもよい。Y により形成される複素環上の置換基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

#### 【0040】

Y により形成される窒素原子または硫黄原子の少なくとも一方を含有する 5-7 員複素環の例としては、チオフェン、ピロール、ピリジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドール、イソインドール、インドリジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾイミダゾール、1H-イミダゾール、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、1, 8-ナフチリジン、プリン、プテリジン、カルバゾール、アクリジン、フェナントリジン、1, 10-フェナントロリン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、1, 2, 4-トリアジン、1, 3, 5-トリアジン、ピロリジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、インドリン、イソインドリンなどを挙げることができる。

#### 【0041】

これらの環は置換基を有していてもよく、好ましい例として、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子）、アルキル基（直鎖、分岐、環状のアルキル基で、ビシクロアルキル基、活性メチン基を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、カルボキシ基またはその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基（Carbonimidoyl 基）、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘ

テロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N-（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）ジチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。なおここで活性メチン基とは2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基（Carbonimidoyl基）を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。また塩とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンや、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンを意味する。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。Yにより形成される複素環には他の環が更に縮合していても良い。

#### 【0042】

一般式（1）で表される化合物は含窒素複素環化合物であることが好ましく、その共役酸のテトラヒドロフラン／水（3／2）混合溶液中での25℃での酸解離定数（pKa）が3ないし8であることが好ましい。より好ましくは、該酸解離定数（pKa）は4ないし7である。

一般式(1)で表される化合物は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環(フタラジンのような縮合ピリダジンを含む)を有することが好ましく、少なくとも一つのメルカプト基を置換基として有することもまた好ましい。一般式(1)で表される化合物は、ピリジン環、フタラジン環を有することが特に好ましい。

#### 【0043】

一般式(2)において、Zは水素原子または置換基を表す。nは1ないし2の整数を表し、nが1のとき、SとZとは二重結合で結合していることを表し、nが2のとき、Sと二個のZとはそれぞれ単結合で結合していることを表す。nが1のとき、Zが水素原子を表すことはない。nが2のとき、二個のZは同一であっても異なっても良いが、二個のZのいずれもが水素原子を表すことはない。また、Zは炭素原子でSと単結合または二重結合を形成していることが好ましい。

nが1のとき、Zの例としては、メチレン、エチリデン、ビニリデン基などが挙げられるが、これらの基は、更に置換基を有していても良く、一般式(1)のYにより形成される複素環の置換基を例として挙げることができる。置換基を有するZがSに組み合わされた例としては、チオ尿素、テトラメチルチオ尿素、N-エチル-N'-プロピルチオ尿素、N,N'-ジメチルチオ尿素、などを挙げることができる。

nが2のとき、Zで表される置換基としては、アルキル基(ビシクロアルキル基などのシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(ビシクロアルケニル基などのシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基などが例として挙げられる。

#### 【0044】

更に詳しくは、アルキル基(好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)、シクロアルキル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロア

ルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル)、ビシクロアルキル基(好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基、例えば、ビシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル)、アルケニル基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)、アルキニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基、アリール基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、ヘテロ環基(好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族性基もしくは非芳香族性のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、N, N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)

、イミド基（好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド）、が挙げられる。上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に置換されていても良い。複合置換基の例としてはヒドロキシエトキシエチル基、ヒドロキシエチルチオエチル基、ジメチルアミノカルボニル基などを挙げるができる。

#### 【0045】

一般式（3）において、 $R^{21}$ - $R^{25}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $R^{21}$ - $R^{25}$ で表される置換基の例としては、一般式（1）のYにより形成される複素環の置換基を挙げるができる。一般式（3）で表される化合物が置換基を有する場合、好ましい置換位置は、 $R^{22}$ - $R^{24}$ である。 $R^{21}$ - $R^{25}$ は互いに結合して、飽和または不飽和の環を形成していてもよい。

一般式（3）で表される化合物は、その共役酸のテトラヒドロフラン／水（3／2）混合溶液中での25℃での酸解離定数（pKa）が3ないし8であることが好ましい。より好ましくは、該酸解離定数（pKa）は4ないし7である。

#### 【0046】

一般式（4）において、 $R^{41}$ - $R^{44}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $R^{41}$ - $R^{44}$ は互いに結合して、飽和または不飽和の環を形成していてもよい。 $R^{41}$ - $R^{44}$ で表される置換基の例としては、一般式（1）のYにより形成される複素環の置換基を挙げるができるが、更に好ましい基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基ならびにベンゾ縮環によるフタラジン環の形成が挙げられる。一般式（4）で表される化合物の窒素原子の隣接炭素にヒドロキシル基が置換した場合には、ピリダジノンとの間に平衡が存在する。

一般式（4）で表される化合物は、フタラジン環を形成していることが特に好ましく、このフタラジン環は更に、置換基を有していても良い。フタラジン環の好ましい置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基などが挙げられる。

#### 【0047】

一般式（5）—（7）において、 $R^{51}$ - $R^{52}$ 、 $R^{61}$ - $R^{62}$ 、 $R^{71}$ - $R^{73}$ は、それぞれ独

立に水素原子または置換基を表す。R<sup>51</sup>-R<sup>52</sup>、R<sup>61</sup>-R<sup>62</sup>、R<sup>72</sup>で表される置換基の例としては、一般式(1)のYにより形成される複素環の置換基を挙げることができる。R<sup>71</sup>、R<sup>72</sup>で表される置換基の例としては、アルキル基(ビシクロアルキル基等のシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(ビシクロアルケニル基等のシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基などを挙げることができる。R<sup>51</sup>-R<sup>52</sup>、R<sup>61</sup>-R<sup>62</sup>、R<sup>71</sup>-R<sup>73</sup>は、それぞれ互いに結合して、飽和または不飽和の環を形成していてもよい。

#### 【0048】

一般式(8) — (9)において、R<sup>81</sup>-R<sup>85</sup>、R<sup>91</sup>-R<sup>92</sup>は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。Lは2価の連結基を表す。R<sup>81</sup>-R<sup>85</sup>、R<sup>91</sup>-R<sup>92</sup>で表される置換基としては、アルキル基(ビシクロアルキル基等のシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(ビシクロアルケニル基等のシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基などが例として挙げられる。

Lで表される2価の連結基は、好ましくは1ないし6原子分、さらに好ましくは1ないし3原子分の長さの連結基であり、更に置換基を有していてもよい。好ましい例としては-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(OH)CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-などを挙げることができる。mは0または1を表す。

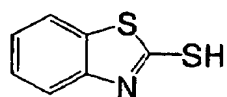
#### 【0049】

以下に、一般式(1)または一般式(2)で表される化合物の好ましい例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

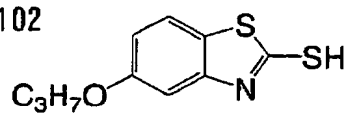
#### 【0050】

## 【化 11】

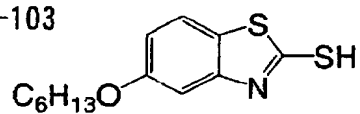
F-101



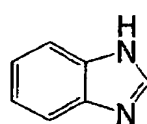
F-102



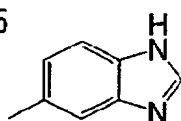
F-103



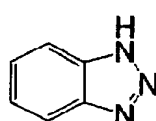
F-104



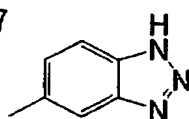
F-105



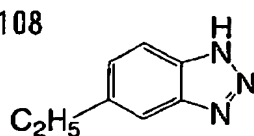
F-106



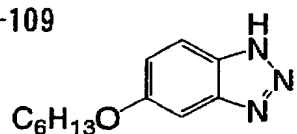
F-107



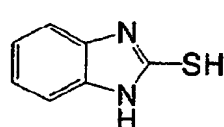
F-108



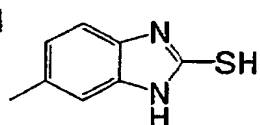
F-109



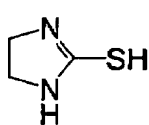
F-110



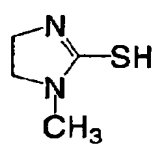
F-111



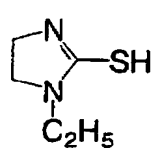
F-112



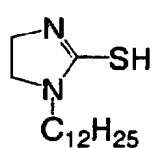
F-113



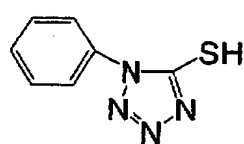
F-114



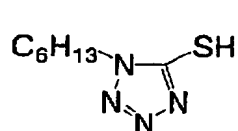
F-115



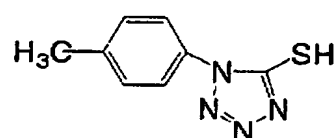
F-116



F-117



F-118

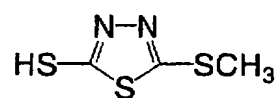


## 【0051】

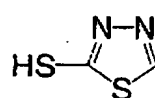


## 【化 1 2】

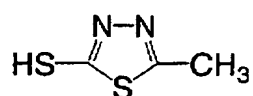
F-119



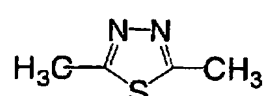
F-120



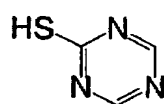
F-121



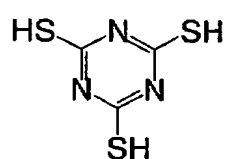
F-122



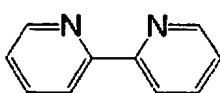
F-123



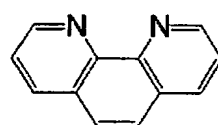
F-124



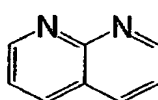
F-125



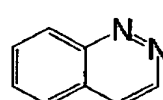
F-126



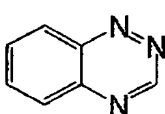
F-127



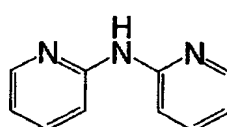
F-128



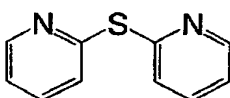
F-129



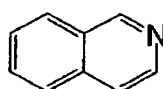
F-130



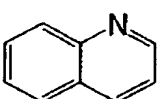
F-131



F-132

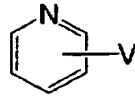


F-133



## 【0052】

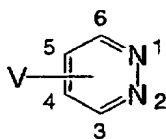
## 【化 13】



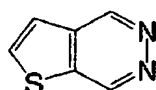
化合物名	V
F-301	H
F-302	4-メチル
F-303	4-エチル
F-304	4-プロピル
F-305	2-メチル
F-306	2,6-ジメチル
F-307	3,4-ジメチル
F-308	2,4-ジメチル
F-309	3,5-ジメチル
F-310	2,4,6-トリメチル
F-311	4-フェニル
F-312	4-ベンジル
F-313	4-フェネチル
F-314	4-メトキシ
F-315	4-ベンジルオキシ
F-316	4-フェノキシ
F-317	4-(4-クロロフェニル)オキシ
F-318	4-(4-クロロベンジル)オキシ
F-319	4-(4-メチルベンジル)オキシ
F-320	4-(4-メトキシベンジル)オキシ
F-321	4-アミノ
F-322	4-ジメチルアミノ
F-323	2-ジメチルアミノ
F-324	4-アセチルアミノ
F-325	4-ベンゾイルアミノ
F-326	4-(4-ピリジル)
F-327	4-フェノキシカルボニル

【0053】

## 【化 1 4】

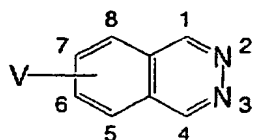


化合物名	V
F-401	H
F-402	4-メチル
F-403	4,5-ジメチル
F-404	3,4,5,6-テトラメチル
F-405	4-フェニル
F-406	4-ニトロ
F-407	4-クロロ
F-408	4-アミノ
F-409	4-ベンゾイルアミノ
F-410	4-アセチルアミノ
F-411	4-ヒドロキシ
F-412	4-メトキシ
F-413	4,5-ジメトキシ
F-414	3-ヒドロキシ
F-415	3-クロロ
F-416	3-メチル
F-417	3-メトキシ
F-418	3,6-ジヒドロキシ
F-419	4-ジメチルアミノ
F-420	4-アセチル
F-421	



## 【0054】

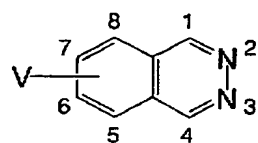
## 【化15】



化合物名	V
F-431	H
F-432	1-フェニル
F-433	1-(4-イソプロピルフェニル)
F-434	5-メチル
F-435	6-メチル
F-436	5,7-ジメチル
F-437	6,7-ジメチル
F-438	5,6,8-トリメチル
F-439	6-エチル
F-440	6-イソプロピル
F-441	6-イソブチル
F-442	6-プロピル
F-443	6-t-ブチル
F-444	6-sec-ブチル
F-445	6-シクロヘキシル
F-446	6-フェニル
F-447	6-ベンジル
F-448	6-チエニル
F-449	6-クロロ
F-450	6-ブロモ
F-451	6,7-ジクロロ
F-452	5,6,7,8-テトラクロロ
F-453	1-クロロ
F-454	1-メチル
F-455	6-アセチル

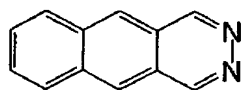
【0055】

## 【化16】

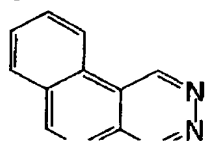


化合物名	V
F-456	6-ベンゾイル
F-457	6-カルボキシ
F-458	6-メトキシカルボニル
F-459	6-スルホ
F-460	6-ヒドロキシ
F-461	6,7-ジヒドロキシ
F-462	6-メトキシ
F-463	6,7-ジメトキシ
F-464	6,7-メチレンジオキシ
F-465	6-アセトキシ
F-466	5-ニトロ
F-467	6-ニトロ
F-468	5-アミノ
F-469	6-アミノ
F-470	5-ジメチルアミノ
F-471	6-ジメチルアミノ
F-472	4-(4-イソプロピルフェニル)-6-イソプロピル
F-473	4-(4-メチルフェニル)-6-メチル
F-474	1,4-ジカルボキシ
F-475	1,4-ジクロロ
F-476	1,4-ジ(メトキシカルボニル)
F-477	1,4-ジメチル

F-478

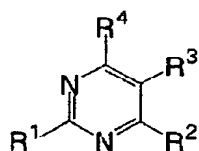


F-479



## 【0056】

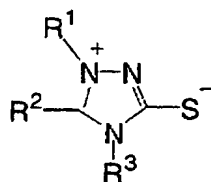
## 【化 17】



化合物	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$
F-501	SH	SH	H	H
F-502	SH	SH	H	OH
F-503	SH	SH	H	SH
F-504	SH	SH	H	CO <sub>2</sub> H
F-505	SH	SH	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
F-506	SH	SH	H	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
F-507	SH	SH	H	NCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H)
F-508	NCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H)	SH	H	SH
F-509	NCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na)	SH	H	SH
F-510	SH	SH	H	NCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H)
F-511	SH	SH	H	NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
F-512	SH	SH	H	CONHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
F-513	SH	SH	H	CON(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
F-514	SH	SH	H	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
F-515	SH	SH	H	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
F-516	SH	SH	H	
F-517	SH	SH	H	
F-518	SH	SH	H	-OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
F-519	SH	SH	H	-N(CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>
F-520	SH	SH	H	-N(CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
F-521	SH	SH	H	CONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
F-522	SH	SH	H	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
F-523	SH	SH	H	
F-524	SH	SH	H	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na

## 【0057】

## 【化 18】

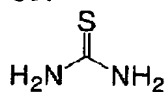


化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
F-701	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
F-702	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
F-703	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
F-704	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
F-705	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
F-706	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H
F-707	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
F-708	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
F-709	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
F-710	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
F-711	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
F-712	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
F-713	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
F-714	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
F-715	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
F-716	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
F-717	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
F-718	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
F-719	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
F-720	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>

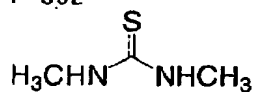
【0058】

## 【化 19】

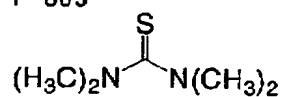
F-801



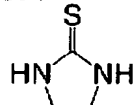
F-802



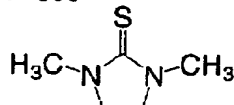
F-803



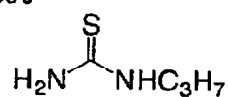
F-804



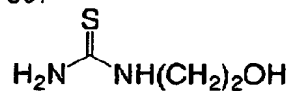
F-805



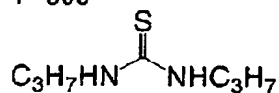
F-806



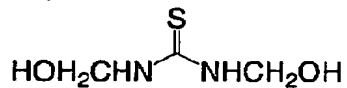
F-807



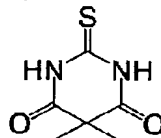
F-808



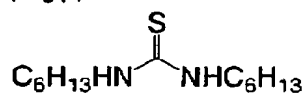
F-809



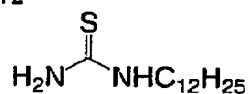
F-810



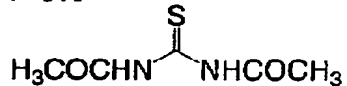
F-811



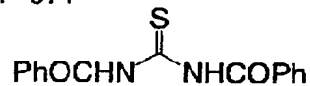
F-812



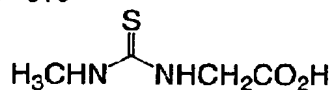
F-813



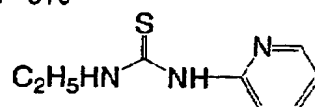
F-814



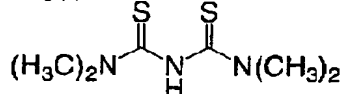
F-815



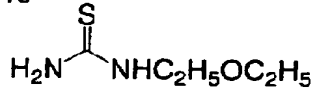
F-816



F-817



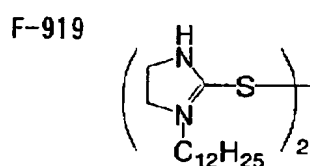
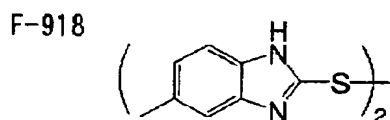
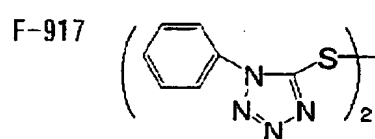
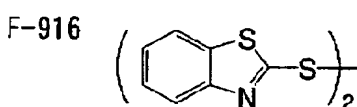
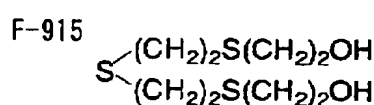
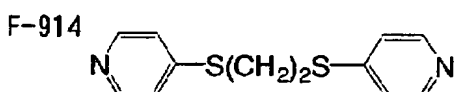
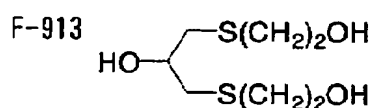
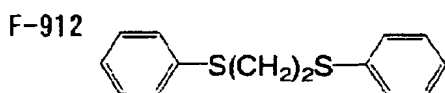
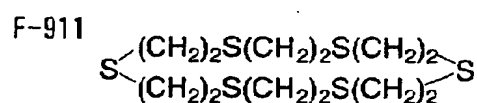
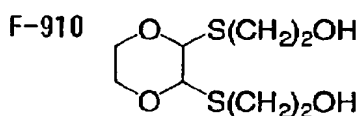
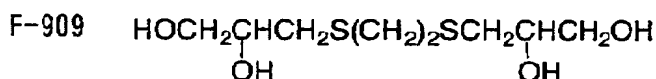
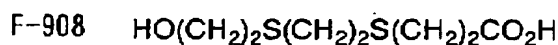
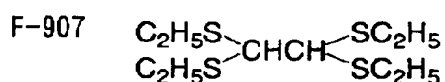
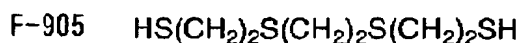
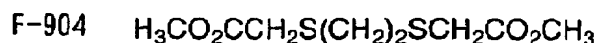
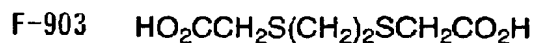
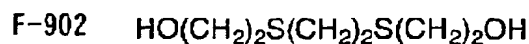
F-818



## 【0059】



## 【化 20】



## 【0060】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、従来知られている色調剤の機能を果たす場合は、色調剤と共通の化合物であることもできる。本発明におけるヨウ化銀錯

形成剤が色調剤としての機能を有しない場合は、色調剤とともに併用して用いることができる。例えば、本発明の一般式(4)で示されるピリダジン誘導体の中には(例えばフトラジン)色調剤として知られている化合物が存在する。しかしながら、フトラジン化合物は色調剤として熱現像感光材料で有効であることは知られていたが、本発明におけるヨウ化銀錯形成剤の機能を有することは全く知られていないし、また、ヨウ化銀錯形成剤の機能を有する化合物自体の認識も存在していなかったため、その機能を期待されることもなかった。フトラジン化合物を色調剤として用いる場合は、フトラジン単独で用いても良いし、異なるフトラジン誘導体を混合して用いることもできる。

#### 【0061】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤が熱現像感光材料の生保存安定性に悪影響を与えず、かつ画像形成反応を妨害せずに有効に作用するためには、熱現像のために加熱されるまでは感光性ハロゲン化銀に作用せず、加熱された後、実質的に熱現像に対して影響が出ない段階より作用することが望ましい。そのためには、本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、固体状態で膜中に存在させるなど、感光性ハロゲン化銀とは分離した状態で膜中に存在せしめることが好ましい。隣接層に添加することも好ましい。本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、常温以下の温度では、固体で熱現像温度に加熱された時に融解するように化合物融点が適切な範囲にある化合物、あるいは融点調節剤の混合による融点の調節などの手段を組み合わせる用いるのが好ましい。

#### 【0062】

本発明において、画像保存性、特に、光照射下での画像保存性が大きく改良されるためには、熱現像後の感光性ハロゲン化銀の紫外可視吸収スペクトルの吸収強度が熱現像前と比較して80%以下であることが好ましく、40%以下であることが更に好ましく、20%以下であることが特に好ましい。最も好ましくは10%以下である。

#### 【0063】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよ

い。

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

#### 【0064】

また、固体微粒子分散法としては、本発明におけるヨウ化銀錯形成剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。上記ミル類では分散媒体としてジルコニア等のビーズが使われるのが普通であり、これらのビーズから溶出するZr等が分散物中に混入することがある。分散条件にもよるが通常は1ppm～1000ppmの範囲である。感材中のZrの含有量が銀1g当たり0.5mg以下であれば実用上差し支えない。

水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることが好ましい。

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は固体分散物として使用することが好ましい。

#### 【0065】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、感光性ハロゲン化銀に対して、1～5000モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10～1000モル%の範囲で、更に好ましくは50～300モル%の範囲である。

#### 【0066】

（フタル酸、およびその誘導体）

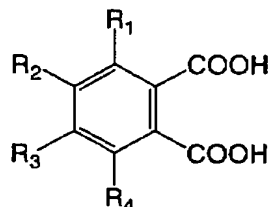
本発明においてはヨウ化銀錯形成剤とともに、フタル酸、およびその誘導体より選ばれる化合物を含有するのが好ましい。本発明に用いられるフタル酸、お

よびその誘導体としては、下記の一般式 (PH) で表される化合物が好ましい。

【0067】

【化21】

一般式 (PH)



【0068】

式中、Tはハロゲン原子（フッ素、臭素、ヨウ素）、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基を表し、kは0～4の整数を表す。kが2以上の時、複数のkは互いに同一であっても異なっても良い。kは0～2が好ましく、0、1がより好ましい。

【0069】

一般式 (PH) の化合物は、酸のままで用いても良いし、あるいは塗布液への添加の容易性、pHの調整の点から適当な塩にして用いても良い。塩としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩などを用いることができる。好ましいのは、アルカリ金属塩（Li, Na, Kなど）、アンモニウム塩である。

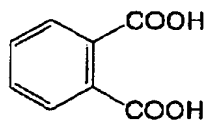
【0070】

以下に、本発明に用いられるフタル酸、およびその誘導体の具体例を挙げるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

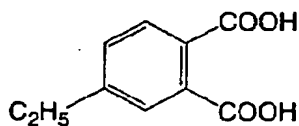
【0071】

## 【化 2 2】

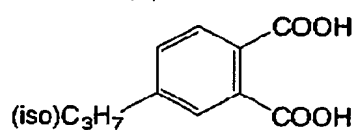
(1)



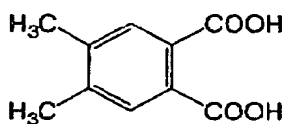
(2)



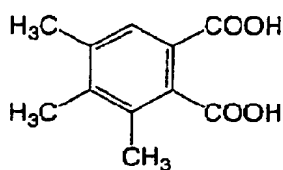
(3)



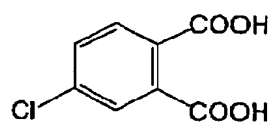
(4)



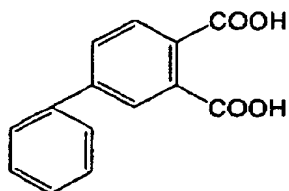
(5)



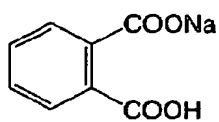
(6)



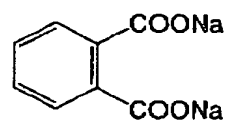
(7)



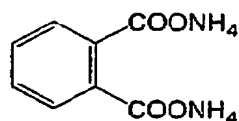
(8)



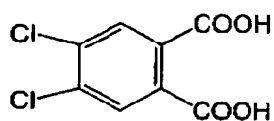
(9)



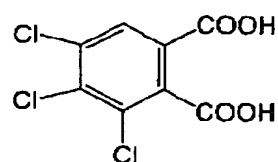
(10)



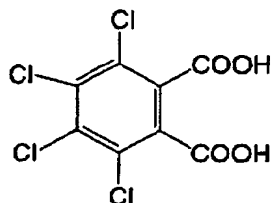
(11)



(12)



(13)



## 【0072】

本発明においては、フタル酸、およびその誘導体は塗布される銀1モル当たり、 $1.0 \times 10^{-4}$ モル～1モル、好ましくは $1.0 \times 10^{-3}$ モル～0.5モル、より好ましくは $2.0 \times 10^{-3}$ モル～0.2モルである。

## 【0073】

## (感光性ハロゲン化銀の説明)

## 1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ヨウ化銀含有率が40モル%以上、100モル%以下と高い組成のものであることが重要である。残りは特に制限はなく、塩化銀、臭化銀などのハロゲン化銀、またはチオシアン酸銀や燐酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるカブリの増加が著しく小さい好ましい熱現像感光材料が設計できる。

## 【0074】

さらに、ヨウ化銀含有率が70モル%以上100モル%以下であると好ましく、より好ましくは80モル%以上100モル%以下、さらに好ましくは90モル%以上100モル%以下であることが処理後の光照射に対する画像保存性の観点では極めて好ましい。

## 【0075】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、またはシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好ましく用いることができる。また、粒子の表面にエピタキシャル部分とした塩化銀や臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

## 【0076】

本発明のヨウ化銀は、任意の $\beta$ 相および $\gamma$ 相含有率を取ることができる。 $\beta$ 相とは六方晶系のウルツァイト構造を有する高ヨウ化銀構造を指し、 $\gamma$ 相とは立方晶系のジंकブレンド構造を有する高ヨウ化銀構造を指す。ここでいう $\gamma$ 相含有率とは、C.R.Berry（ベリー）により提案された手法を用いて決定されるものである。この手法は、粉末X線回折法でのヨウ化銀 $\beta$ 相（100）、（101）、

(002) と  $\gamma$  相 (111) によるピーク比を元にして決定するもので、詳細については例えば、Physical Review, Volume 161, No.3, p.848-851(1967)を参考にすることができる。

#### 【0077】

##### 2) 粒子サイズ

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、高感度を達成するのに必要な十分大きい粒子サイズを選ぶことができる。本発明においては、好ましいハロゲン化銀の平均球相当直径は  $0.3\ \mu\text{m}$  以上  $5.0\ \mu\text{m}$  以下であり、さらに  $0.5\ \mu\text{m}$  以上  $3.0\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。ここでいう球相当直径とは、ハロゲン化銀1粒子の体積と同じ体積の球の直径を意味する。測定方法としては、電子顕微鏡により観察した個々の投影面積と厚みから粒子体積を求め、その体積と同じ体積の球に換算することにより求めることができる。

#### 【0078】

##### 3) 塗布量

一般に、熱現像後もハロゲン化銀がそのまま残存する熱現像感光材料の場合は、ハロゲン化銀の塗布量を増やすと膜の透明度が低下し画質上好ましくないため、感度を高くしたい要求にもかかわらず、低く制限されていた。しかしながら、本発明の場合には、熱現像処理によって、ハロゲン化銀による膜のヘイズを減少させることができるので、より多くのハロゲン化銀を塗布することができる。本発明においては、非感光性有機銀塩の銀1モルに対して  $0.5$  モル%以上  $100$  モル%以下、好ましくは  $5$  モル%以上  $50$  モル%以下であることがさらに好ましい。

#### 【0079】

##### 4) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また

、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法、特開平11-352627号、特願2000-42336号記載の方法も好ましい。

ヨウ化銀の平板粒子の形成方法に関しては、前述の特開昭59-119350号、同59-119344号に記載の方法が好ましく用いられる。

#### 【0080】

##### 5) 粒子形状

本発明におけるハロゲン化銀粒子の形状としては立方体粒子、八面体粒子、14面体粒子、12面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができる。好ましくは、12面体粒子、14面体粒子、および平板状粒子である。ここで言う12面体とは、 $(001)$ 、 $\{1(-1)0\}$ 、 $\{101\}$ 面と有する粒子であり、14面体粒子とは、 $(001)$ 、 $\{100\}$ 、 $\{101\}$ 面を有する粒子である。ここで、 $\{100\}$ 、 $\{101\}$ 面は、それぞれ $(100)$ 、 $(101)$ 面と等価な面指数を持つ結晶面群を表す。

ヨウ化銀の12面体、14面体、8面体に関しては、特願2002-081020号、同2002-87955号、同2002-91756号を参考にして調製することができる。

平板状粒子としては、アスペクト比が2以上、好ましくは2～50である。

#### 【0081】

本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R.L.JENKINS et al. J of Phot. Sci. Vol.28 (1980)のp164-Fig1に示されているような接合粒子が挙げられる。同Fig.1に示されているような平板上粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い $[100]$ 面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数 $[100]$ 面の比率は増感色素の吸着における $[111]$ 面と $[100]$ 面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci., 29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

#### 【0082】



## 6) 重金属

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含むことができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9}$ モルから $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

### 【0083】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

### 【0084】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

### 【0085】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

### 【0086】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ モル以上 $1 \times 10^{-2}$

モル以下が好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-4}$  モル以上  $1 \times 10^{-3}$  モル以下である。

#### 【0087】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

#### 【0088】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 96 質量% を添加した後から開始してもよく、98 質量% 添加した後から開始するのがより好ましく、99 質量% 添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄 (II) の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

#### 【0089】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046～0050、特開平11-65021号段落番号0025～0031、特開平11-119374号段落番号0242～0250に記載されている。

#### 【0090】

##### 7) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000の低分子

量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

#### 【0091】

##### 8) 化学増感

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、未化学増感でもよいが、カルコゲン増感法、金増感法、還元増感法の少なくとも1つの方法で化学増感されるのが好ましい。カルコゲン増感法としては、硫黄増感法、セレン増感法およびテルル増感法が挙げられる。

#### 【0092】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いる事が出来る。

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-（4-メチル-2-チアゾリル）チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソーオキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、レンチオニン（1,2,3,5,6-ペンタチエパン））、ポリチオン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。特にチオ硫酸塩、チオ尿素類とローダニン類が好ましい。

#### 【0093】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489号、同44-15748号、特開平4-25832号、同4-109340号、

同 4-271341 号、同 5-40324 号、同 5-11385 号、特願平 4-202415 号、同 4-330495 号、同 4-333030 号、同 5-4203 号、同 5-4204 号、同 5-106977 号、同 5-236538 号、同 5-241642 号、同 5-286916 号などに記載されているセレン化合物を用いる事が出来る。

#### 【0094】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N，N-ジメチルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニルトリメチルセレノ尿素、アセチルトリメチルセレノ尿素）、セレノアミド類（例えば、セレノアミド，N，N-ジエチルフェニルセレノアミド）、フォスフィンセレニド類（例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレニド）、セレノフォスフェート類（例えば、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート）、セレノケトン類（例えば、セレノベンゾフェノン）、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭 46-4553 号、同 52-34492 号などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸塩、セレナゾール類、セレニド類なども用いる事が出来る。特に、フォスフィンセレニド類、セレノ尿素類とセレノシアン酸塩が好ましい。

#### 【0095】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平 4-224595 号、同 4-271341 号、同 4-333043 号、同 5-303157 号、同 6-27573 号、同 6-175258 号、同 6-180478 号、同 6-208186 号、同 6-208184 号、同 6-317867 号、同 7-140579 号、同 7-301879 号、同 7-301880 号などに記載されている不安定テルル化合物を用いる事が出来る。

#### 【0096】

具体的には、フォスフィンテルリド類（例えば、ブチル-ジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィ

ンテルリド、エトキシージフェニルフォスフィンテルリド)、ジアシル(ジ)テルリド類(例えば、ビス(ジフェニルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)テルリド、ビス(N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル)テルリド、ビス(エトキシカルボニル)テルリド)、テルロ尿素類(例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素)テルロアミド類、テルロエステル類などを用いれば良い。特に、ジアシル(ジ)テルリド類とフォスフィンテルリド類が好ましく、特に特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式(II)、(III)、(IV)で示される化合物がより好ましい。

#### 【0097】

特に本発明のカルコゲン増感においてはセレン増感とテルル増感が好ましく、特にテルル増感が好ましい。

#### 【0098】

金増感においては、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号に記載されている金増感剤を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレニドなどでありこれらにくわえて、米国特許第2642361号、同5049484号、同5049485号、同5169751号、同5252455号、ベルギー特許第691857などに記載の金化合物も用いることが出来る。また P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号に記載されている金以外の、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いる事も出来る。

#### 【0099】

金増感は単独で用いることもできるが、前記のカルコゲン増感と組み合わせて

用いることが好ましい。具体的には金硫黄増感、金セレン増感、金テルル増感、金硫黄セレン増感、金硫黄テルル増感、金セレントルル増感、金硫黄セレントルル増感である。

#### 【0100】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。

#### 【0101】

本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ ～ $10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-2}$ モル程度を用いる。

同様に、本発明で用いられる金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ モル～ $10^{-2}$ モル、より好ましくは $10^{-6}$ モル～ $5 \times 10^{-3}$ モルである。この乳剤を化学増感する環境条件としてはいかなる条件でも選択可能ではあるが、pAgとしては8以下、好ましくは7.0以下より6.5以下、とくに6.0以下、およびpAgが1.5以上、好ましくは2.0以上、特に好ましくは2.5以上の条件であり、pHとしては3～10、好ましくは4～9、温度としては20～95℃、好ましくは25～80℃程度である。

#### 【0102】

本発明においてカルコゲン増感や金増感に加えて、さらに還元増感も併用することができる。とくにカルコゲン増感と併用するのが好ましい。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボランが好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でもよい。また、乳剤のpHを8以上またはpAgを4以下に保持して熟成することにより還元増感することも好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増

感することも好ましい。

還元増感剤の添加量としては、同様に種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7}$  モル～ $10^{-1}$  モル、より好ましくは  $10^{-6}$  モル～ $5 \times 10^{-2}$  モルである。

#### 【0103】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、金増感、カルコゲン増感、の少なくとも 1 つの方法で化学増感されていることが高感度の熱現像感光材料を設計する点から好ましい。

#### 【0104】

9) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物

本発明における熱現像感光材料は、1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することが好ましい。該化合物は、単独、あるいは前記の種々の化学増感剤と併用して用いられ、ハロゲン化銀の感度増加をもたらすことができる。

#### 【0105】

本発明の熱現像感光材料に含有される 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは以下のタイプ 1～5 から選ばれる化合物である。

#### 【0106】

(タイプ 1)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴って、さらに 2 電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 2)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続く結合開裂反応を伴って、さらにもう 1 電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を 2 つ以上有する化合物。

(タイプ3)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ4)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き分子内の環開裂反応を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ5)

X-Y で表される化合物において X は還元性基を、Y は脱離基を表し、X で表される還元性基が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き X-Y 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう 1 電子を放出し得る化合物。

【0107】

上記タイプ1およびタイプ3～5の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。タイプ1～4の化合物はより好ましくは「2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

【0108】

タイプ1～5の化合物について詳細に説明する。

タイプ1の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよい。タイプ1の化合物は 1 電子酸化されて 1 電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴って、さらに 2 電子以上(好ましくは 3 電子以上)の電子を放出し得る化合物である。

【0109】

タイプ1の化合物のうち好ましい化合物は一般式(A)、一般式(B)、一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表される。

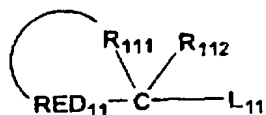


## 【0110】

一般式 (A)

## 【化23】

一般式 (A)

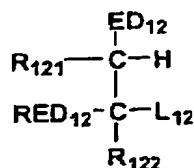


## 【0111】

一般式 (B)

## 【化24】

一般式 (B)



## 【0112】

一般式 (A) において  $RED_{11}$  は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 $L_{11}$  は脱離基を表す。 $R_{112}$  は水素原子または置換基を表す。 $R_{111}$  は炭素原子 (C) および  $RED_{11}$  と共に、5 員もしくは 6 員の芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、もしくはオクタヒドロ体に相当する環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

## 【0113】

一般式 (B) において  $RED_{12}$  は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 $L_{12}$  は脱離基を表す。 $R_{121}$  および  $R_{122}$  は、それぞれ水素原子または置換基を表す。 $ED_{12}$  は電子供与性基を表す。一般式 (B) において  $R_{121}$  と  $RED_{12}$ 、 $R_{121}$  と  $R_{122}$ 、または  $ED_{12}$  と  $RED_{12}$  とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

## 【0114】

これら一般式 (A) または一般式 (B) で表される化合物は、 $RED_{11}$  または  $RE$

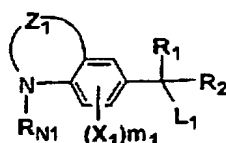
D<sub>12</sub>で表される還元性基が1電子酸化された後、自発的にL<sub>11</sub>またはL<sub>12</sub>を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

# 【0115】

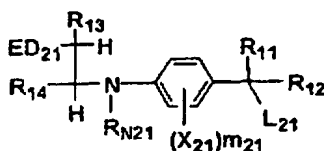
一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)

## 【化25】

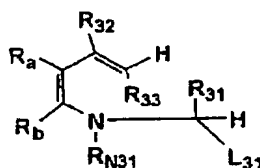
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



# 【0116】

一般式(1)においてZ<sub>1</sub>は窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共に6員環を形成し得る原子団を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>N1</sub>はそれぞれ水素原子または置換基を表し、X<sub>1</sub>はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、m<sub>1</sub>は0～3の整数を表し、L<sub>1</sub>は脱離基を表す。一般式(2)においてED<sub>21</sub>は電子供与性基を表し、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>N21</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>はそれぞれ水素原子または置換基を表し、X<sub>21</sub>はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、m<sub>21</sub>は0～3の整数を表し、L<sub>21</sub>は脱離基を表す。R<sub>N21</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、X<sub>21</sub>およびED<sub>21</sub>は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。一般式(3)においてR<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>31</sub>、R<sub>N31</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>はそれぞれ水素原子または置換基を表し、L<sub>31</sub>は脱離基を表す。但しR<sub>N31</sub>がアリール基以外の基を表す時、R<sub>a</sub>およびR<sub>b</sub>は互いに結合して芳香族環を形成する。

# 【0117】

これら化合物は1電子酸化された後、自発的にL<sub>1</sub>、L<sub>21</sub>、またはL<sub>31</sub>を結合

開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

#### 【0118】

以下、先ず一般式(A)で表される化合物について詳しく説明する。

一般式(A)において  $RED_{11}$  で表される1電子酸化され得る還元性基は、後述する  $R_{111}$  と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の1価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子1個を除いた2価基が挙げられる。例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基(アニリノ基、ナフチルアミノ基等)、ヘテロ環アミノ基(ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等)、アルキルチオ基、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、ヘテロ環オキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等)、芳香族または非芳香族のヘテロ環基(5員～7員の、単環もしくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも1つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンズチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる)である(以後、便宜上  $RED_{11}$  は1価基名として記述する)。 $RED_{11}$  は置換基を有していてもよい。

#### 【0119】

本発明において置換基とは、特に説明がない限り、以下の基から選ばれる置換基を意味する。ハロゲン原子、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(置換する位置は問わない)、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カ

ルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

#### 【0120】

RED<sub>11</sub>として好ましくは、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、さらに好ましくはアリールアミノ基(特にアニリノ基)、アリール基(特にフェニル基)である。これらが置換基を有する時、置換基として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。

但しRED<sub>11</sub>がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。ここに「電子供与性基」とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族

ヘテロ環基(例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基など)、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基(ピロリジニル基、インドリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基などで環状のアミノ基とも呼べる基)である。ここで活性メチン基とは2つの「電子求引性基」で置換されたメチン基を意味し、ここに「電子求引性基」とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

#### 【0121】

一般式(A)において $L_{11}$ は、具体的にはカルボキシ基もしくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリールホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、または $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す。ここにシリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリールジアルキルシリル基、トリアリールシリル基などを表し、任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0122】

$L_{11}$ がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられ、好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン(特に $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ イオン)が最も好ましい。

#### 【0123】

$L_{11}$ が $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す時、ここに $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していてもよく、さらに任意の置換基を有していてもよい。但し、 $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ のうち1つが水素原子もしくはアルキル基を表す時、残る2つが水

素原子もしくはアルキル基を表すことはない。 $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基（特にフェニル基）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、フェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては1,3-ジチオラン-2-イル基、1,3-ジチアン-2-イル基、N-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル基、N-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

$-C R_{C1} R_{C2} R_{C3}$ 基が、 $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一般式(A)から $L_{11}$ を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。

#### 【0124】

一般式(A)において $L_{11}$ は、好ましくはカルボキシ基またはその塩、および水素原子である。より好ましくはカルボキシ基またはその塩である。

#### 【0125】

$L_{11}$ が水素原子を表す時、一般式(A)で表される化合物は、分子内に内在する塩基部位を有していることが好ましい。この塩基部位の作用により、一般式(A)で表される化合物が酸化された後、 $L_{11}$ で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

#### 【0126】

ここに塩基とは、具体的に約1～約10のpKaを示す酸の共役塩基である。例えば含窒素ヘテロ環類(ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など)、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸類(活性メチレンアニオンなど)、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート( $-COO^-$ )、サルフェート( $-SO_3^-$ )、またはアミノオキシド( $>N^+(O^-)-$ )などが挙げ

られる。好ましくは約 1 ～約 8 の pKa を示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、サルフェート、またはアミノキシドがより好ましく、カルボキシレートが特に好ましい。これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。これら塩基は、任意の位置で一般式(A)で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式(A)の RED<sub>11</sub>、R<sub>111</sub>、R<sub>112</sub>の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していてもよい。

#### 【0127】

一般式(A)において R<sub>112</sub> は水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。但し R<sub>112</sub> が L<sub>11</sub> と同じ基を表すことはない。

R<sub>112</sub> は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基(フェニル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など)、ヒドロキシ基、アルキルチオ基(メチルチオ基、ブチルチオ基など)、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

#### 【0128】

一般式(A)において R<sub>111</sub> が形成する環状構造とは、5 員もしくは 6 員の芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造で、ここにヒドロ体とは、芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)に内在する炭素-炭素 2 重結合(または炭素-窒素 2 重結合)が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは 2 つの、ヘキサヒドロ体とは 3 つの、オクタヒドロ体とは 4 つの、炭素-炭素 2 重結合(または炭素-窒素 2 重結合)が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は、部分的に水素化された非芳香族の環構造となる。

具体的には、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環およびオキサゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、

テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環、オクタヒドロフェナントリジン環等が挙げられる。これらの環構造は任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0129】

R<sub>111</sub>が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

#### 【0130】

一般式(B)においてRED<sub>12</sub>、L<sub>12</sub>は、それぞれ一般式(A)のRED<sub>11</sub>、L<sub>11</sub>に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。但し、RED<sub>12</sub>は下記の環状構造を形成する場合以外は1価基であり、具体的にはRED<sub>11</sub>で記載した1価基名の基が挙げられる。R<sub>121</sub>およびR<sub>122</sub>は一般式(A)のR<sub>112</sub>に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。ED<sub>12</sub>は電子供与性基を表す。R<sub>121</sub>とRED<sub>12</sub>、R<sub>121</sub>とR<sub>122</sub>、またはED<sub>12</sub>とRED<sub>12</sub>とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

#### 【0131】

一般式(B)においてED<sub>12</sub>で表される電子供与性基とは、RED<sub>11</sub>がアリール基を表すときの置換基として説明した電子供与性基と同じものである。ED<sub>12</sub>として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホンアミ



ド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基(例えばp-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、o,p-ジアルコキシフェニル基等)がより好ましい。

### 【0132】

一般式(B)において $R_{121}$ と $RED_{12}$ 、 $R_{122}$ と $R_{121}$ 、または $ED_{12}$ と $RED_{12}$ とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。 $R_{121}$ と $RED_{12}$ とが環構造を形成するとき、その具体例としては、一般式(A)において $R_{111}$ が形成する環状構造の例として挙げたものに加えて、ピロリン環、イミダゾリン環、チアゾリン環、ピラゾリン環、オキサゾリン環、インダン環、モルホリン環、インドリン環、テトラヒドロ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。 $ED_{12}$ と $RED_{12}$ とが環構造を形成するとき、 $ED_{12}$ は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。 $R_{122}$ と $R_{121}$ とが環構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキサン環、シクロペンタン環などが挙げられる。

### 【0133】

次に一般式(1)～(3)について説明する。

一般式(1)～(3)において $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{31}$ は、一般式(A)の $R_{112}$ と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 $L_1$ 、 $L_{21}$ 、 $L_{31}$ は、一般式(A)の $L_{11}$ について説明した中で具体例として挙げた基と同じ脱離基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。 $X_1$ 、 $X_{21}$ で表される置換基としては、一般式(A)の $RED_{11}$ が置換基を有する時の置換基の例と同じであり、好ましい範囲も同じである。 $m_1$ 、 $m_{21}$ は好ましくは0～2の整数であり、

より好ましくは0または1である。

【0134】

$R_{N1}$ 、 $R_{N21}$ 、 $R_{N31}$ が置換基を表す時、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに任意の置換基を有していてもよい。

$R_{N1}$ 、 $R_{N21}$ 、 $R_{N31}$ は水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

【0135】

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_a$ 、 $R_b$ が置換基を表す時、置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

【0136】

一般式(1)において $Z_1$ が形成する6員環は、一般式(1)のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。これらは置換基を有していてもよい。

【0137】

一般式(2)において $ED_{21}$ は、一般式(B)の $ED_{12}$ と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

【0138】

一般式(2)において $R_{N21}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $X_{21}$ および $ED_{21}$ のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで $R_{N21}$ と $X_{21}$ が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2,3-ジヒドロ-5,6-ベンゾ-1,4-チアジン環などが挙げられる。好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

## 【0139】

一般式(3)において $R_{N31}$ がアリール基以外の基を表す時、 $R_a$ および $R_b$ は互いに結合して芳香族環を形成する。ここに芳香族環とはアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基)および芳香族ヘテロ環基(例えばピリジン環基、ピロール環基、キノリン環基、インドール環基など)であり、アリール基が好ましい。該芳香族環基は任意の置換基を有していてもよい。

一般式(3)において $R_a$ および $R_b$ は、互いに結合して芳香族環(特にフェニル基)を形成する場合が好ましい。

## 【0140】

一般式(3)において $R_{32}$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここに $R_{32}$ がヒドロキシ基を表す時、同時に $R_{33}$ が「電子求引性基」を表す場合も好ましい例の1つである。ここに「電子求引性基」とは、先に説明したものと同一であり、アシル基、アルコシキカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

## 【0141】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物において「結合開裂反応」とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

## 【0142】

タイプ2の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上(好ましくは2~6つ、より好ましくは2~4つ)有する化合物である。より好ましくは2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。吸着性基の数は、好ましくは2~6、さらに好ましくは2~4が良い。吸着性基については後述する。

## 【0143】

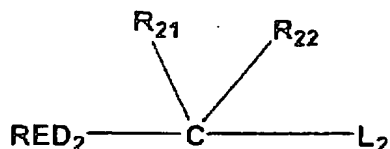
タイプ2の化合物のうち好ましい化合物は一般式(C)で表される。

## 【0144】

一般式(C)

## 【化 26】

一般式 (C)



## 【0145】

ここに一般式 (C) で表される化合物は、 $RED_2$  で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に  $L_2$  を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を 1 つ放出し得る化合物である。

## 【0146】

一般式 (C) において  $RED_2$  は一般式 (B) の  $RED_{12}$  と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。 $L_2$  は一般式 (A) の  $L_{11}$  について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。なお  $L_2$  がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$  は水素原子または置換基を表し、これらは一般式 (A) の  $R_{112}$  と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。 $RED_2$  と  $R_{21}$  とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

## 【0147】

ここで形成される環構造とは、5 員～7 員の、単環もしくは縮合環の、非芳香族の炭素環またはヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。但し該環構造が、芳香族環または芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。環構造として好ましくは、芳香族環または芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に相当する環構造で、その具体例としては、例えば 2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 4-ジヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- $\alpha$ -ピラン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒ

ドロキノキサリン環などが挙げられ、好ましくは 2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などであり、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ジヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

#### 【0148】

次にタイプ 3 の化合物について説明する。

タイプ 3 の化合物において「結合形成過程」とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

#### 【0149】

タイプ 3 の化合物は好ましくは、1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位（炭素-炭素 2 重結合部位、炭素-炭素 3 重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位）と反応して結合を形成した後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物である。

#### 【0150】

さらに詳細に述べるとタイプ 3 の化合物は、1 電子酸化されて生成するその 1 電子酸化体（カチオンラジカル種、またはそこからプロトンの脱離により生成する中性のラジカル種）が、同じ分子内に共存する上記反応性基と反応し、結合を形成して、分子内に新たに環構造を有するラジカル種を生成する。そしてこのラジカル種から、直接もしくはプロトンの脱離を伴って、2 電子目の電子が放出される特徴を有している。

そしてさらにタイプ 3 の化合物の中には、そうして生成した 2 電子酸化体がある場合、あるいは加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接プロトンの移動を伴う互変異性化反応を起して、そこからさらに 1 電子以上、通常 2 電子以上の電子を放出する場合がある。あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに直接 2 電子酸化体から、さらに 1 電子以上、通常 2 電子以上の電子を放出する能力を有しているものも含まれる。

## 【0151】

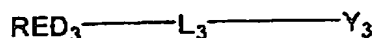
タイプ3の化合物は好ましくは、一般式(D)で表される。

## 【0152】

一般式 (D)

## 【化27】

一般式(D)



## 【0153】

一般式(D)においてRED<sub>3</sub>は1電子酸化され得る還元性基を表し、Y<sub>3</sub>はRED<sub>3</sub>が1電子酸化された後に反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。L<sub>3</sub>はRED<sub>3</sub>とY<sub>3</sub>とを連結する連結基を表す。

## 【0154】

RED<sub>3</sub>は一般式(B)のRED<sub>12</sub>と同義の基を表し、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基（特に含窒素ヘテロ環基が好ましい）であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、3,4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

RED<sub>3</sub>として特に好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）、芳香族または非芳香族のヘテロ環基である。

## 【0155】

ここでRED<sub>3</sub>がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子

供与性基」を有していることが好ましい。「電子供与性基」は先に説明したものと同じである。

【0156】

RED<sub>3</sub>がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0157】

Y<sub>3</sub>で表される炭素-炭素2重結合部位を含む有機基（例えばビニル基）が置換基を有するとき、その置換基として好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホンアミド基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

【0158】

なおここで炭素-炭素2重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、Y<sub>3</sub>は右記部分構造： $>C_1=C_2(OH)-$ を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C_1H-C_2(=O)-$ となっても良い。さらにこの場合に、該C<sub>1</sub>炭素に置換する置換基が電子求引性基である場合もまた好ましく、この場合Y<sub>3</sub>は「活性メチレン基」または「活性メチン基」の部分構造を有することになる。このような活性メチレン基または活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明したものと同じである。

## 【0159】

Y<sub>3</sub>で表される炭素-炭素3重結合部位を含む有機基（例えばエチニル基）が置換基を有するとき、その置換基としてはアルキル基、フェニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などが好ましい。

## 【0160】

Y<sub>3</sub>が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）またはインドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホンアミド基、メルカプト基である。

## 【0161】

Y<sub>3</sub>がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

## 【0162】

Y<sub>3</sub>で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。さらに好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。ここに炭素-炭素2重結合部位は少なくとも1つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

## 【0163】

Y<sub>3</sub>で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果として、RED<sub>3</sub>で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式（D）で表される化合物の好ましい例である。

## 【0164】

L<sub>3</sub>は、RED<sub>3</sub>とY<sub>3</sub>とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキ



レン基、アリーレン基、ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-P(=O)-$ の各基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここに $R_N$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。 $L_3$ で表される連結基は任意の置換基を有していてもよい。 $L_3$ で表される連結基は、 $RED_3$ および $Y_3$ で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の1個の水素原子と置換する形で、連結され得る。

$L_3$ の好ましい例としては、単結合、アルキレン基（特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基）、アリーレン基（特にフェニレン基）、 $-C(=O)-$ 基、 $-O-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N$ (アルキル基)-基、およびこれらの基の組み合わせからなる2価の連結基が挙げられる。

#### 【0165】

$L_3$ で表される基は、 $RED_3$ が酸化されて生成するカチオンラジカル種( $X^{+\cdot}$ )、またはそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種( $X^{\cdot}$ )と、 $Y_3$ で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、 $L_3$ を含めて3～7員の環状構造を形成しうることを好ましい。この為にはラジカル種( $X^{+\cdot}$ または $X^{\cdot}$ )、 $Y$ で表される反応性基、および $L$ が、3～7個の原子団で連結されていることが好ましい。

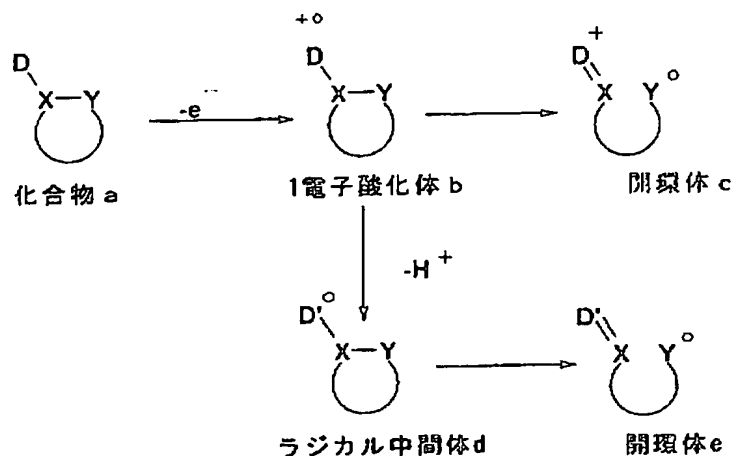
#### 【0166】

次にタイプ4の化合物について説明する。

タイプ4の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元性基が1電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。ここで言う環構造の開裂反応とは、下記で表される形式のものを意味する。

#### 【0167】

## 【化 28】



## 【0168】

式中、化合物aはタイプ4の化合物を表す。化合物a中、Dは還元性基を表し、X、Yは環構造中の1電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。まず化合物aが1電子酸化されて1電子酸化体bを生成する。ここからD-Xの単結合が2重結合になると同時にX-Yの結合が切断され開環体cが生成する。あるいはまた1電子酸化体bからプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体dが生成し、ここから同様に開環体eを生成する経路をとる場合もある。このように生成した開環体cまたはeから、引き続きさらに1つ以上の電子が放出される点に本発明の化合物の特徴がある。

## 【0169】

タイプ4の化合物が有する環構造とは、3～7員環の炭素環またはヘテロ環であり、単環もしくは縮環の、飽和もしくは不飽和の非芳香族の環を表す。好ましくは飽和の環構造であり、より好ましくは3員環あるいは4員環である。好ましい環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アジリジン環、アゼチジン環、エピスルフィド環、チエタン環が挙げられる。より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、アゼチジン環である。環構造は任意の置換基を有していても良い。

## 【0170】

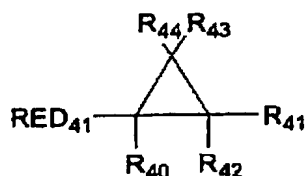
タイプ4の化合物は好ましくは一般式(E)または(F)で表される。

【0171】

一般式 (E)

【化29】

一般式 (E)

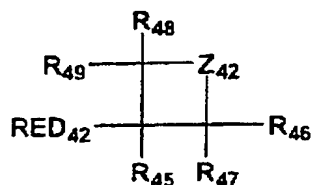


【0172】

一般式 (F)

【化30】

一般式 (F)



【0173】

一般式(E)および一般式(F)においてRED<sub>41</sub>およびRED<sub>42</sub>は、それぞれ一般式(B)のRED<sub>12</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R<sub>40</sub>～R<sub>44</sub>およびR<sub>45</sub>～R<sub>49</sub>は、それぞれ水素原子または置換基を表す。一般式(F)においてZ<sub>42</sub>は、 $-\text{C R}_{420}\text{R}_{421}-$ 、 $-\text{N R}_{423}-$ 、または $-\text{O}-$ を表す。ここにR<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>は、それぞれ水素原子または置換基を表し、R<sub>423</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【0174】

一般式(E)および一般式(F)においてR<sub>40</sub>およびR<sub>45</sub>は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、水素原子、アルキル基、アリール基がより好ましい。R<sub>41</sub>～R<sub>44</sub>およびR<sub>46</sub>～R<sub>49</sub>として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アリールチオ基、アルキ

ルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

#### 【0175】

R<sub>41</sub>~R<sub>44</sub>は、これらのうち少なくとも1つがドナー性基である場合と、R<sub>41</sub>とR<sub>42</sub>、あるいはR<sub>43</sub>とR<sub>44</sub>がともに電子求引性基である場合が好ましい。より好ましくはR<sub>41</sub>~R<sub>44</sub>の少なくとも1つがドナー性基である場合である。さらに好ましくはR<sub>41</sub>~R<sub>44</sub>の少なくとも1つがドナー性基であり且つ、R<sub>41</sub>~R<sub>44</sub>の中でドナー性基でない基が水素原子またはアルキル基である場合である。

#### 【0176】

ここで言うドナー性基とは、「電子供与性基」、または少なくとも1つの「電子供与性基」で置換されたアリール基である。ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも1つの電子供与性基で置換されたフェニル基が用いられる。より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（インドール環、ピロール環、カルバゾール環など）、電子供与性基で置換されたフェニル基（3つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基またはアルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基など）が用いられる。特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（特に3-インドリル基）、電子供与性基で置換されたフェニル基（特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基）が用いられる。

#### 【0177】

Z<sub>42</sub>として好ましくは-CR<sub>420</sub>R<sub>421</sub>-または-NR<sub>423</sub>-であり、より好ましくは-NR<sub>423</sub>-である。R<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>は好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。R<sub>423</sub>は好ま

しくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基である。

#### 【0178】

R<sub>40</sub>～R<sub>49</sub>およびR<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>、R<sub>423</sub>の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が40以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数30以下で、特に好ましくは総炭素数15以下である。またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位(R<sub>ED41</sub>、R<sub>ED42</sub>あるいはZ<sub>42</sub>)と結合して環を形成していても良い。

#### 【0179】

本発明のタイプ1～4の化合物においてハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基(またはその塩)、チオン基(—C(=S)—)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基である。但し、本発明のタイプ2の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

#### 【0180】

吸着性基としてメルカプト基(またはその塩)とは、メルカプト基(またはその塩)そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基(またはその塩)の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基は、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなってもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム

環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基(例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基)が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1~30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等)、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

#### 【0181】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基(ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基)、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

#### 【0182】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない(チオン基の $\alpha$ 位に水素原子を持たない)、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

#### 【0183】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀( $>\text{NAg}$ )を形成しうる $-\text{NH}-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、“ $-\text{S}-$ ”基または“ $-\text{Se}-$ ”基または“ $-\text{Te}-$ ”基または“ $=\text{N}-$ ”基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール

基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

#### 【0184】

吸着性基としてスルフィド基とは、“-S-”の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル(またはアルキレン)-S-アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)-S-アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)-S-アリール(またはアリーレン)の部分構造を有する基である。さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、また-S-S-基となっていてよい。環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1,3-ジチオラン環または1,2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環(チオモルホリン環)などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル(またはアルキレン)-S-アルキル(またはアルキレン)の部分構造を有する基である。

#### 【0185】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団(例えばシアニン発色団)の一部となることはない。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリールアンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリニオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリニオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリニオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基

、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

#### 【0186】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C \equiv CH$ 基を意味し、水素原子は置換されていてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0187】

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書4～7頁に記載されているものが挙げられる。

#### 【0188】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、またはイミノ銀 ( $>NAg$ ) を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、および5-メルカプトテトラゾール基である。

#### 【0189】

本発明の化合物のうち、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化合物もまた特に好ましい化合物である。ここにメルカプト基 ( $-SH$ ) は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。このような化合物の例としては、以上述べてきたメルカプト基もしくはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、ヘテロ環メルカプト基など）を分子内に2つ以上有する化合物であっ



てもよいし、また吸着性基の中で、2つ以上のメルカプト基またはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えばジメルカプト置換含窒素テロ環基）を、1つ以上有していてもよい。

#### 【0190】

2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基（ジメルカプト置換含窒素テロ環基など）の例としては、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-オキサゾール基、2, 7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾロ(1, 5-A)-ピリミジン、2, 6, 8-トリメルカプトプリン、6, 8-ジメルカプトプリン、3, 5, 7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4, 6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2, 5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が特に好ましい。

#### 【0191】

吸着性基は一般式(A)～(F)および一般式(1)～(3)のどこに置換されていてもよいが、一般式(A)～(D)においてはRED<sub>11</sub>、RED<sub>12</sub>、RED<sub>2</sub>、RED<sub>3</sub>に、一般式(E)、(F)においてはRED<sub>41</sub>、R<sub>41</sub>、RED<sub>42</sub>、R<sub>46</sub>～R<sub>48</sub>に、一般式(1)～(3)においてはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>31</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>21</sub>、L<sub>31</sub>を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式(A)～(F)全てでRED<sub>11</sub>～RED<sub>42</sub>に置換されていることがより好ましい。

#### 【0192】

分光増感色素の部分構造とは分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感色素化合物から任意の水素原子または置換基を除いた残基である。分光増感色素の部分構造は一般式(A)～(F)および一般式(1)～(3)のどこに置換されていてもよいが、一般式(A)～(D)においてはRED<sub>11</sub>、RED<sub>12</sub>、RED<sub>2</sub>、RED<sub>3</sub>に、一般式(E)、(F)においてはRED<sub>41</sub>、R<sub>41</sub>、RED<sub>42</sub>、

R<sub>46</sub>～R<sub>48</sub>に、一般式(1)～(3)においてはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>31</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>21</sub>、L<sub>31</sub>を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式(A)～(F)全てでRED<sub>11</sub>～RED<sub>42</sub>に置換されていることがより好ましい。好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム36544、1994年9月に開示されている。前記リサーチディスクロージャー、もしくはF.M.HamerのThe Cyanine dyes and Related Compounds (Interscience Publishers, New York, 1964)に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。さらに特開平11-95355号(米国特許6,054,260号)の明細書7～14頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

#### 【0193】

本発明のタイプ1～4の化合物は、その総炭素数が10～60の範囲のものが好ましい。より好ましくは15～50、さらに好ましくは18～40であり、特に好ましくは18～30である。

#### 【0194】

本発明のタイプ1～4の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子、あるいはタイプによっては2電子以上の電子が放出され、酸化されるが、その1電子目の酸化電位は、約1.4V以下が好ましく、さらには1.0V以下が好ましい。この酸化電位は好ましくは0Vより高く、より好ましくは0.3Vより高い。従って酸化電位は好ましくは約0～約1.4V、より好ましくは約0.3～約1.0Vの範囲である。

#### 【0195】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル：水(0.1Mの過塩素酸リチウムを含む)＝80％：20％(容量％)の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、ガラス状の

カーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極（SCE）を参照電極に用いて、25℃で、0.1V/秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対SCEをとる。

## 【0196】

本発明のタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは-0.5V～-2Vであり、より好ましくは-0.7V～-2Vであり、さらに好ましくは-0.9V～-1.6Vである。

## 【0197】

本発明のタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに2電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。2電子目の酸化電位と3電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

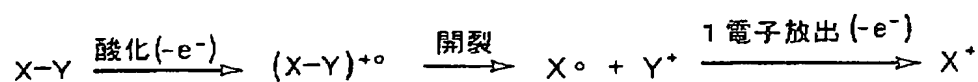
## 【0198】

次にタイプ5の化合物について説明する。

タイプ5の化合物はX-Yで表され、ここにXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続くX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物である。この様なタイプ5の化合物が酸化された時の反応は、以下の式で表すことができる。

## 【0199】

## 【化31】



## 【0200】

タイプ5の化合物は好ましくはその酸化電位が0～1.4Vであり、より好ましくは0.3V～1.0Vである。また上記反応式において生成するラジカルX<sup>・</sup>の酸化電位は-0.7V～-2.0Vであることが好ましく、-0.9V～-1.6Vがより好ましい。

## 【0201】

タイプ5の化合物は、好ましくは一般式(G)で表される。

## 【0202】

一般式 (G)

## 【化32】



## 【0203】

一般式(G)においてRED<sub>0</sub>は還元性基を表し、L<sub>0</sub>は脱離基を表し、R<sub>0</sub>およびR<sub>00</sub>は水素原子または置換基を表す。RED<sub>0</sub>とR<sub>0</sub>、およびR<sub>0</sub>とR<sub>00</sub>とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。RED<sub>0</sub>は一般式(C)のRED<sub>2</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。R<sub>0</sub>およびR<sub>00</sub>は一般式(C)のR<sub>21</sub>およびR<sub>22</sub>と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但しR<sub>0</sub>およびR<sub>00</sub>が、水素原子を除いて、L<sub>0</sub>と同義の基を表すことはない。RED<sub>0</sub>とR<sub>0</sub>とは互いに結合して環構造を形成していてもよく、ここに環構造の例としては、一般式(C)のRED<sub>2</sub>とR<sub>21</sub>が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。R<sub>0</sub>とR<sub>00</sub>とが互いに結合して形成される環構造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙げられる。一般式(G)においてL<sub>0</sub>は、一般式(C)のL<sub>2</sub>と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

## 【0204】

一般式(G)で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、もしくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、L<sub>0</sub>がシリル基以外の

基を表す時、分子内に吸着性基を同時に2つ以上有することはない。但しここで吸着性基としてのスルフィド基は、 $L_0$ に依らず、これを2つ以上有していてもよい。

#### 【0205】

一般式(G)で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明のタイプ1～4の化合物が有していてもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、特開平11-95355号の明細書4～7頁に「ハロゲン化銀吸着基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

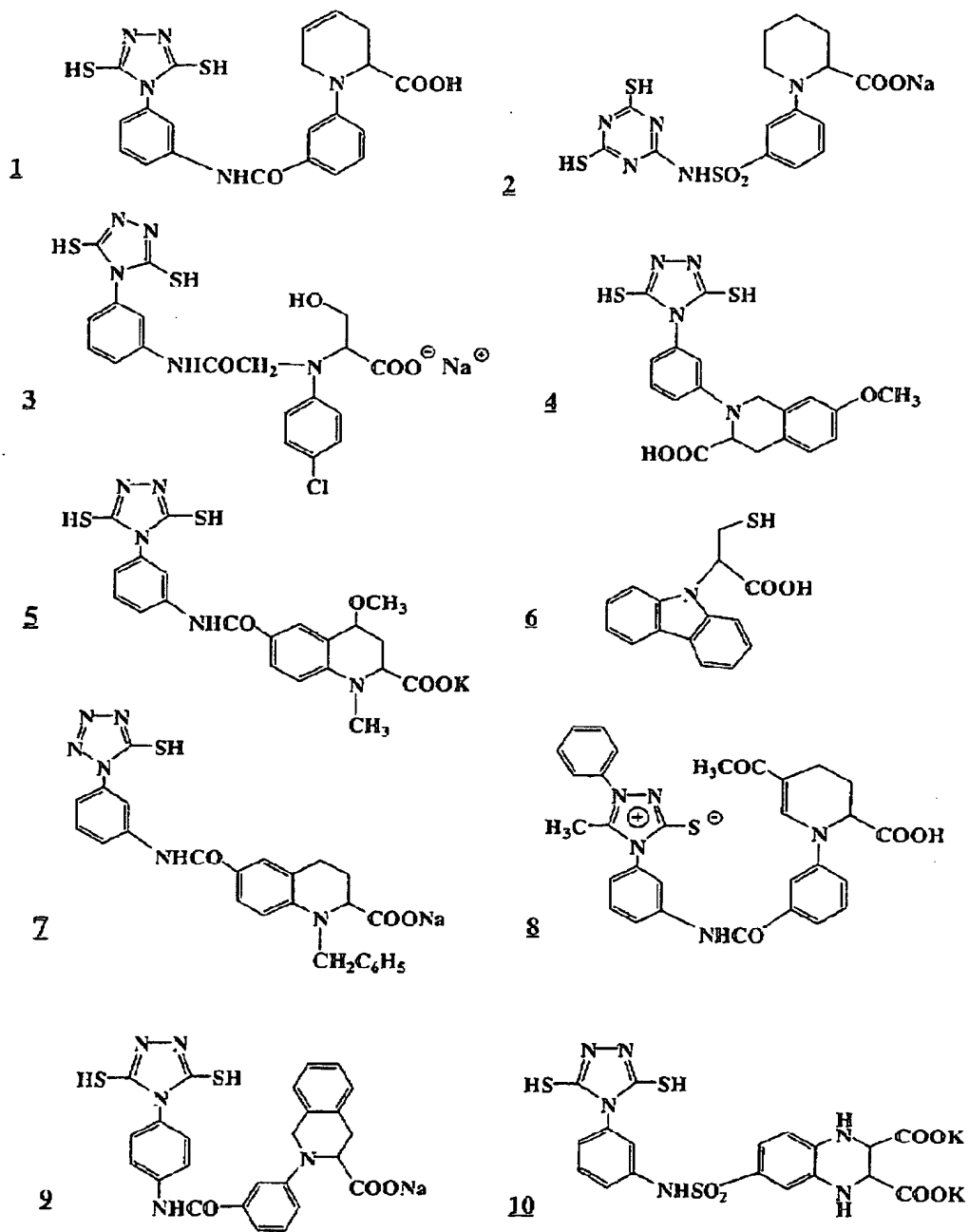
一般式(G)で表される化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造とは、本発明のタイプ1～4の化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造と同じであるが、同時に特開平11-95355号の明細書7～14頁に「光吸収性基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

#### 【0206】

以下に本発明のタイプ1～5の化合物の具体例を列举するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

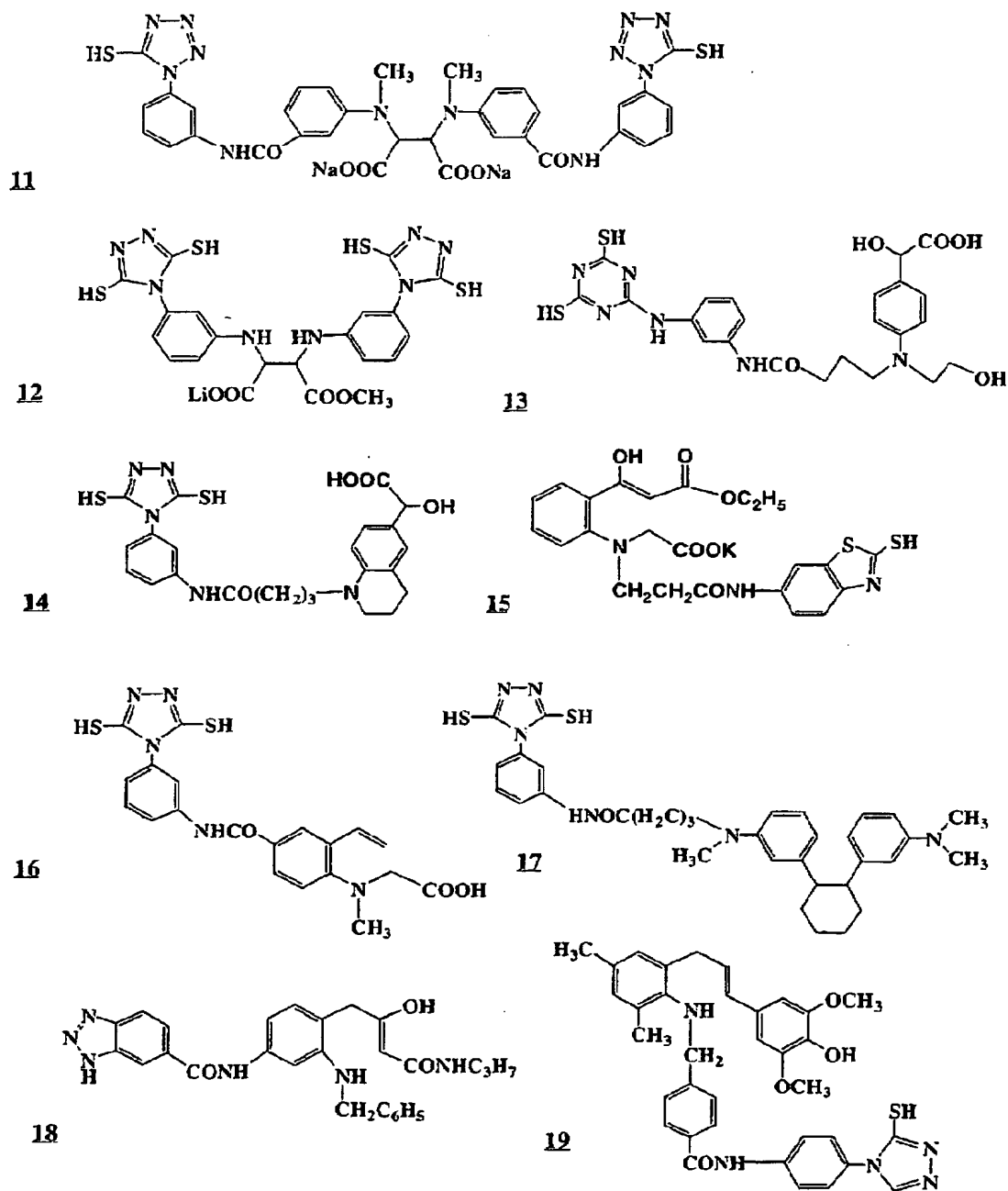
#### 【0207】

## 【化 33】



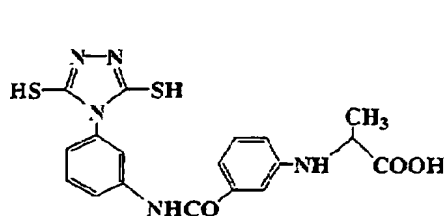
## 【0208】

## 【化 3 4】

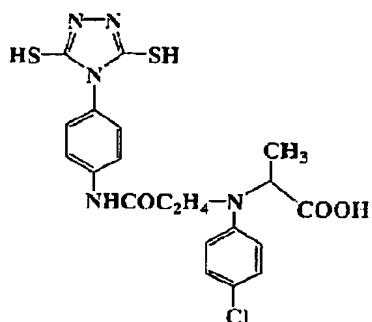


## 【0209】

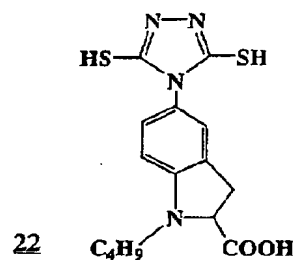
## 【化 35】



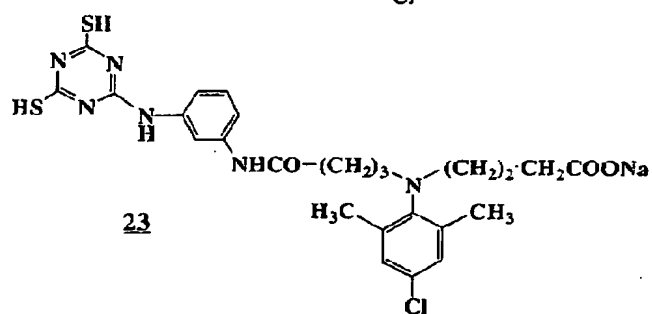
20



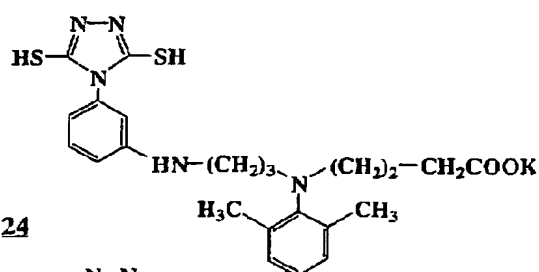
21



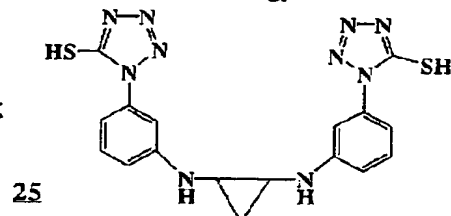
22



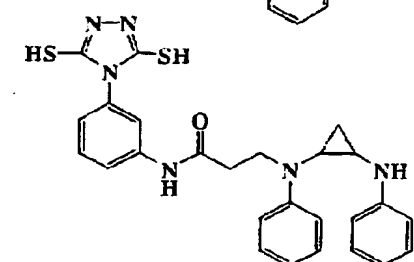
23



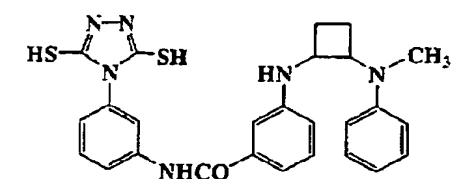
24



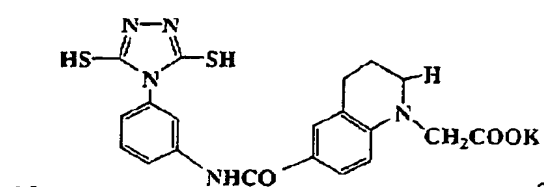
25



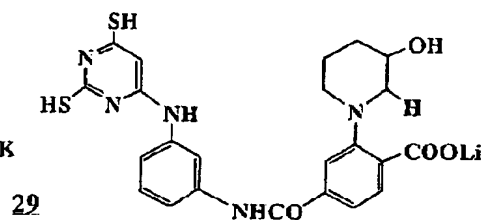
26



27



28

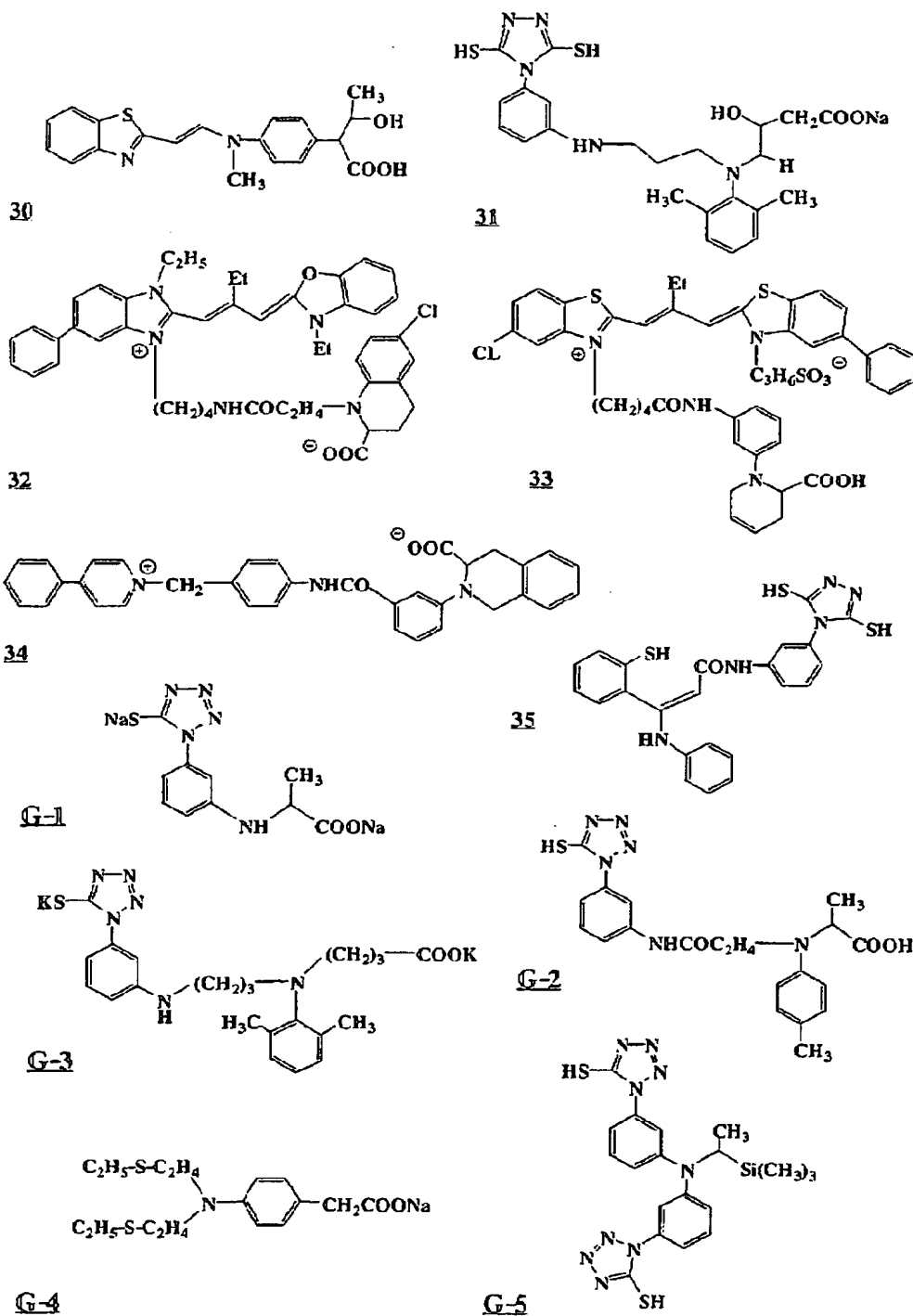


29

## 【0210】



## 【化 36】



## 【0211】

本発明のタイプ1～4の化合物は、それぞれ特願2002-192373号、  
特願2002-188537号、特願2002-188536号、特願2001

ー 272137 号、特願 2002-192374 号において、詳細に説明した化合物と同じものである。これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明のタイプ 1～4 の化合物の具体例として挙げることができる。また本発明のタイプ 1～4 の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同一である。

#### 【0212】

本発明のタイプ 5 の化合物の具体例としては、さらに特開平 9-211769 号(28～32 頁の表 E および表 F に記載の化合物 PMT-1～S-37)、特開平 9-211774 号、特開平 11-95355 号(化合物 INV1～36)、特表 2001-500996 号(化合物 1～74、80～87、92～122)、米国特許 5,747,235 号、米国特許 5,747,236 号、欧州特許 786692A1 号(化合物 INV1～35)、欧州特許 893732A1 号、米国特許 6,054,260 号、米国特許 5,994,051 号などの特許に記載の「1 光子 2 電子増感剤」または「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

#### 【0213】

本発明のタイプ 1～5 の化合物は感光性ハロゲン化銀乳剤調製時、熱現像感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば感光性ハロゲン化銀粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。添加位置として好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時(化学増感開始直前から終了直後)、塗布前であり、より好ましくは化学増感時から非感光性有機銀塩と混合される前までである。

#### 【0214】

本発明のタイプ 1～5 の化合物は水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pH を高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pH を高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

#### 【0215】

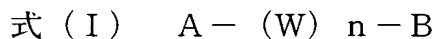
本発明のタイプ 1～5 の化合物は感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層中に使用するのが好ましいが、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀 1 モル当り、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-1}$  モル、更に好ましくは  $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-2}$  モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

#### 【0216】

##### 10) 吸着基と還元基を有する化合物

本発明においては、分子内に銀への吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物を含有させることが好ましい。本吸着性レドックス化合物は下記式 (I) で表される化合物であることが好ましい。

#### 【0217】



[式 (I) 中、A はハロゲン化銀に吸着可能な基 (以後、吸着基と呼ぶ) を表し、W は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、B は還元基を表す。]

#### 【0218】

次に式 (I) について詳細に説明する。

式 (I) 中、A で表される吸着基とはハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基 (またはその塩)、チオン基 ( $-C(=S)-$ )、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも 1 つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、ジスルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基等が挙げられる。

#### 【0219】

吸着基としてメルカプト基 (またはその塩) とは、メルカプト基 (またはその塩) そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも 1 つのメルカプト基 (またはその塩) の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基とは、少なくとも 5 員～7 員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾオ

キサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなってもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基(例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基)が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1~30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等)、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

#### 【0220】

吸着基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基(ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基)、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

吸着基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない(チオン基の $\alpha$ 位に水素原子を持たない)、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

#### 【0221】

吸着基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀 ( $>N Ag$ ) を形成する  $-NH-$  基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、 $-S-$  基または  $-Se-$  基または  $-Te-$  基または  $=N-$  基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンゾイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチオフェン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンゾセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンゾテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

#### 【0222】

吸着基としてスルフィド基またはジスルフィド基とは、 $-S-$  または  $-S-S-$  の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル(またはアルキレン)- $X$ -アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)- $X$ -アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)- $X$ -アリール(またはアリーレン)の部分構造を有する基で、ここに  $X$  は  $-S-$  基または  $-S-S-$  基を表す。さらにこれらのスルフィド基またはジスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1,3-ジチオラン環、1,2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、チオモルホリン環などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル(またはアルキレン)- $S$ -アルキル(またはアルキレン)の部分構造を有する基が、またジスルフィド基として特に好ましくは1,2-ジチオラン環基が挙げられる。

#### 【0223】

吸着基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキル

アリールアンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

吸着基としてエチニル基とは、 $-C\equiv CH$ 基を意味し、該水素原子は置換されていてもよい。

#### 【0224】

上記の吸着基は任意の置換基を有していてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子）、アルキル基（直鎖、分岐、環状のアルキル基で、ビシクロアルキル基や活性メチン基を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、N-ヒドロキシカルバモイル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、カルボキシ基またはその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基（Carbonimidoyl基）、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、N-ヒドロキシウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキ

シ) カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N- (アルキルもしくはアリール) スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基 (例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、(アルキル, アリール, またはヘテロ環) チオ基、(アルキル, アリール, またはヘテロ環) ジチオ基、(アルキルまたはアリール) スルホニル基、(アルキルまたはアリール) スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。なおここで活性メチン基とは2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基 (Carbonimidoyl基) を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。また塩とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンや、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンを意味する。

#### 【0225】

さらに吸着基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書p 4～p 7に記載されているものが挙げられる。

#### 【0226】

式(I)中、Aで表される吸着基としてより好ましいものは、メルカプト置換ヘテロ環基 (例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズチアジアゾール基、2-メルカプトベンズイミダゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など)、ジメルカプト置換ヘテロ環基 (例えば2, 4-ジメル

カプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基など)、またはイミノ銀 ( $>NAg$ ) を形成しうる  $-NH-$  基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基(例えばベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など)であり、特に好ましいものはジメルカプト置換ヘテロ環基である。

#### 【0227】

式 (I) 中、W は 2 価の連結基を表す。該連結基は写真性に悪影響を与えないものであればどのようなものでも構わない。例えば炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子から構成される 2 価の連結基が利用できる。具体的には炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基 (例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等)、炭素数 2 ~ 20 のアルケニレン基、炭素数 2 ~ 20 のアルキニレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基 (例えばフェニレン基、ナフチレン基等)、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_1-$ 、これらの連結基の組み合わせ等があげられる。ここで  $R_1$  は水素原子、脂肪族基、アリール基を表わす。 $R_1$  で表される脂肪族基は好ましくは、炭素数 1 ~ 30 のものであって特に炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -デシル基、 $n$ -ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、プロパルギル基、3-ペンチニル基、ベンジル基等) が挙げられ、 $R_1$  で表されるアリール基は好ましくは、炭素数 6 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 20 の単環または縮環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。W で表される連結基は任意の置換基を有していてもよく、この任意の置換基は前述の吸着基の置換基として説明したものと同義である。

#### 【0228】

式 (I) 中、B で表される還元基とは銀イオンを還元可能な基を表し、例えばホルミル基、アミノ基、アセチレン基やプロパルギル基などの 3 重結合基、メル



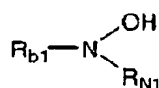
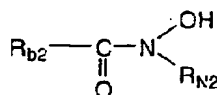
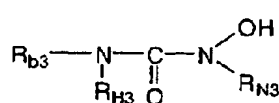
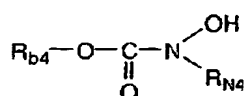
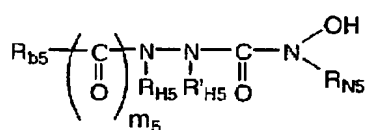
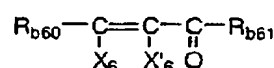
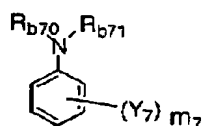
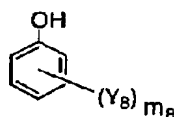
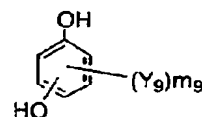
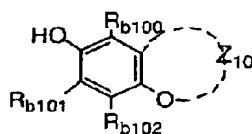
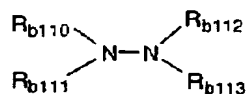
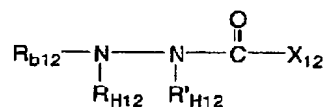
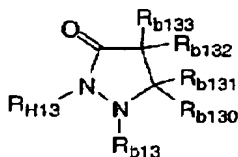
カプト基、ヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシウレタン類、ヒドロキシセミカルバジド類、レダクトン類(レダクトン誘導体を含む)、アニリン類、フェノール類(クロマン-6-オール類、2,3-ジヒドロベンゾフラン-5-オール類、アミノフェノール類、スルホンアミドフェノール類、およびハイドロキノン類、カテコール類、レゾルシノール類、ベンゼントリオール類、ビスフェノール類のようなポリフェノール類を含む)、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェニドン類から選ばれる化合物から誘導される残基等が挙げられる。

**【0229】**

式(I)中、Bで表される好ましい還元基は、下記式B1ないしB13で表される化合物から誘導される残基である。

**【0230】**

## 【化 37】

(B<sub>1</sub>)(B<sub>2</sub>)(B<sub>3</sub>)(B<sub>4</sub>)(B<sub>5</sub>)(B<sub>6</sub>)(B<sub>7</sub>)(B<sub>8</sub>)(B<sub>9</sub>)(B<sub>10</sub>)(B<sub>11</sub>)(B<sub>12</sub>)(B<sub>13</sub>)

## 【0231】

式(B1)～(B13)において、R<sub>b1</sub>、R<sub>b2</sub>、R<sub>b3</sub>、R<sub>b4</sub>、R<sub>b5</sub>、R<sub>b70</sub>、R<sub>b71</sub>、R<sub>b110</sub>、R<sub>b111</sub>、R<sub>b112</sub>、R<sub>b113</sub>、R<sub>b12</sub>、R<sub>b13</sub>、R<sub>N1</sub>、R<sub>N2</sub>、R<sub>N3</sub>、R<sub>N4</sub>、R<sub>N5</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、R<sub>H3</sub>、R<sub>H5</sub>、R'<sub>H5</sub>、R<sub>H12</sub>、R'<sub>H12</sub>、R<sub>H13</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基を表し、このうちR<sub>H3</sub>はさらにヒドロキシ基であってもよい。R<sub>b100</sub>、R<sub>b101</sub>、R<sub>b102</sub>、R<sub>b130</sub>～R<sub>b133</sub>は水素原子または置換基を表す。Y<sub>7</sub>、Y<sub>8</sub>はヒドロキシ基を除く置換基を表し、Y<sub>9</sub>は置換基を表し、m<sub>5</sub>は0または1、m<sub>7</sub>は0～5の整数、m<sub>8</sub>は1～5の整数、m<sub>9</sub>は0～4の整数を表す。Y<sub>7</sub>、Y<sub>8</sub>

、Y<sub>g</sub>はさらにベンゼン環に縮合するアリール基(例えばベンゼン縮合環)であつてもよく、さらにこれが置換基を有していてもよい。Z<sub>10</sub>は環を形成し得る非金属原子団を表し、X<sub>12</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む)、カルバモイル基を表す。

式(B6)においてX<sub>6</sub>、X'<sub>6</sub>はそれぞれヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む)、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、またはアリールアミノカルボニルオキシ基を表す。R<sub>b60</sub>、R<sub>b61</sub>はアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表し、R<sub>b60</sub>とR<sub>b61</sub>は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

#### 【0232】

上記の式(B1)～(B13)の各基の説明の中で、アルキル基とは炭素数1～30の、直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基を意味し、アリール基とはフェニル基やナフチル基のような、単環もしくは縮合環の、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環を表し、ヘテロ環基とはヘテロ原子を少なくとも1つ含有する、芳香族もしくは非芳香族の、単環もしくは縮合環の、置換もしくは無置換のヘテロ環基を意味する。

また式(B1)～(B13)の各基の説明の中で述べられている置換基とは前述の吸着基の置換基と同義である。これら置換基はこれら置換基でさらに置換されていてもよい。

#### 【0233】

式(B1)～(B5)においてR<sub>N1</sub>、R<sub>N2</sub>、R<sub>N3</sub>、R<sub>N4</sub>、R<sub>N5</sub>は、好ましくは水素原子またはアルキル基で、ここにアルキル基として好ましくは炭素数1～12の、直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基で、より好ましくは炭素数1～6の、直鎖もしくは分岐の、置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基などである。

式(B1)において $R_{b1}$ は好ましくはアルキル基またはヘテロ環基で、ここにアルキル基とは直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくはは無置換のアルキル基で、好ましくは炭素数1~30の、より好ましくは炭素数1~18のアルキル基である。ヘテロ環基とは5員もしくは6員の単環または縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、置換基を有していてもよい。ヘテロ環基として好ましくは芳香族ヘテロ環基で、例えばピリジン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、イミダゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ピラゾール環基、インダゾール環基、インドール環基、プリン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、キナゾリン環基などが挙げられ、特にトリアジン環基、ベンゾチアゾール環基が好ましい。 $R_{b1}$ で表されるアルキル基またはヘテロ環基が、その置換基として $-N(R_{N1})OH$ 基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた式(B1)で表される化合物の好ましい例の一つである。

#### 【0234】

式(B2)において $R_{b2}$ は好ましくはアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、より好ましくはアルキル基またはアリール基である。アルキル基の好ましい範囲は $R_{b1}$ における説明と同じである。アリール基として好ましくはフェニル基またはナフチル基で、フェニル基が特に好ましく、置換基を有していてもよい。 $R_{b2}$ で表される基がその置換基として $-CON(R_{N2})OH$ 基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた式(B2)で表される化合物の好ましい例の一つである。

式(B3)において $R_{b3}$ は好ましくはアルキル基またはアリール基で、これらの好ましい範囲は $R_{b1}$ および $R_{b2}$ における説明と同じである。 $R_{H3}$ は好ましくは水素原子、アルキル基、またはヒドロキシ基であり、より好ましくは水素原子である。 $R_{b3}$ で表される基がその置換基として $-N(R_{H3})CON(R_{N3})OH$ 基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた式(B3)で表される化合物の好ましい例の一つである。また $R_{b3}$ と $R_{N3}$ とが結合して環構造(好ましくは5員または6員の飽和のヘテロ環)を形成していてもよい。

#### 【0235】

式(B4)において $R_{b4}$ は好ましくはアルキル基で、その好ましい範囲は $R_{b1}$ にお

ける説明と同じである。 $R_{b4}$ で表される基がその置換基として $-OCON(R_{N4})OH$ 基をさらに1つもしくは2つ以上有する場合もまた式(B4)で表される化合物の好ましい例の一つである。

式(B5)において $R_{b5}$ は好ましくはアルキル基またはアリール基、より好ましくはアリール基で、これらの好ましい範囲は $R_{b1}$ および $R_{b2}$ における説明と同じである。 $R_{H5}$ 、 $R'_{H5}$ は好ましくは水素原子またはアルキル基で、より好ましくは水素原子である。

#### 【0236】

式(B6)において $R_{b60}$ 、 $R_{b61}$ は、互いに結合して環構造を形成する場合が好ましい。ここで形成される環状構造は、5員～7員の非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環で、単環でも縮合環であってもよい。環構造の好ましい例を具体的に挙げれば、例えば2-シクロペンテン-1-オン環、2, 5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環、2-シクロヘキセン-1-オン環、5, 6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン環、5, 6-ジヒドロ-2-ピリドン環、1, 2-ジヒドロナフタレン-2-オン環、クマリン環(ベンゾ- $\alpha$ -ピラン-2-オン環)、2-キノロン環、1, 4-ジヒドロナフタレン-1-オン環、クロモン環(ベンゾ- $\gamma$ -ピラン-4-オン環)、4-キノロン環、インデン-1-オン環、3-ピロリン-2, 4-ジオン環、ウラシル環、チオウラシル環、ジチオウラシル環などが挙げられ、より好ましくは2-シクロペンテン-1-オン環、2, 5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環、1, 2-ジヒドロナフタレン-2-オン環、クマリン環(ベンゾ- $\alpha$ -ピラン-2-オン環)、2-キノロン環、1, 4-ジヒドロナフタレン-1-オン環、クロモン環(ベンゾ- $\gamma$ -ピラン-4-オン環)、4-キノロン環、インデン-1-オン環、ジチオウラシル環などであり、さらに好ましくは2-シクロペンテン-1-オン環、2, 5-ジヒドロフラン-2-オン環、3-ピロリン-2-オン環、インデン-1-オン環、4-ピラゾリン-3-オン環である。

#### 【0237】

$X_6$ 、 $X'_6$ が環状のアミノ基を表す時、環状のアミノ基とは窒素原子で結合する

非芳香族の含窒素ヘテロ環基で、例えばピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基、モルホリノ基、1, 4-チアジン-4-イル基、2, 3, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-チアジン-4-イル基、インドリル基などである。

$X_6$ 、 $X'_6$ として好ましくは、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、または環状のアミノ基を含む)、アシルアミノ基、スルホンアミド基、またはアシルオキシ基、アシルチオ基であり、より好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、アルキルアミノ基、環状のアミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、またはアシルオキシ基であり、特に好ましくはヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、環状のアミノ基である。さらに $X_6$ および $X'_6$ のうち少なくとも1つはヒドロキシ基であることが好ましい。

#### 【0238】

式(B7)において $R_{b70}$ 、 $R_{b71}$ は好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基で、より好ましくはアルキル基である。アルキル基の好ましい範囲は $R_{b1}$ における説明と同じである。 $R_{b70}$ 、 $R_{b71}$ は互いに結合して環状構造(例えばピロリジン環、ピペリジン環、モルホリノ環、チオモルホリノ環など)を形成していてもよい。 $Y_7$ で表される置換基として好ましくはアルキル基(その好ましい範囲は $R_{b1}$ における説明と同じ)、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、クロル原子、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩などで、 $m_7$ は好ましくは0~2を表す。

#### 【0239】

式(B8)において $m$ は1~4が好ましく、複数の $Y_8$ は同じでも異なってもよい。 $m_8$ が1の時の $Y_8$ 、もしくは $m_8$ が2以上の時の複数の $Y_8$ のうち少なくとも1つは、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含む)、スルホンアミド基、もしくはアシルアミノ基であることが好ましい。 $m_8$ が2以上の時、残る $Y_8$ はスルホンアミド基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルキル基、アルキルチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、クロル原子などが好ましい。ここに $Y_8$ で表され

る置換基として、ヒドロキシ基のオルト位またはパラ位に、 $o'$ -(または $p'$ -)ヒドロキシフェニルメチル基(さらに置換基を有していてもよい)が置換されている場合には、一般にビスフェノール類と呼ばれる化合物群を表すが、この場合もまた、式(B8)で表される化合物の好ましい例の一つである。さらに、 $Y_8$ がベンゼン縮合環を表し、その結果式(B8)がナフトール類を表す場合も非常に好ましい。

#### 【0240】

式(B9)において2つのヒドロキシ基の置換位置は、互いにオルト位(カテコール類)、メタ位(レゾルシノール類)またはパラ位(ハイドロキノン類)であってよい。 $mg$ は1~2が好ましく、複数の $Y_9$ は同じでも異なってもよい。 $Y_9$ で表される置換基として好ましくは、クロル原子、アシルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、アルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、ヒドロキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。 $Y_9$ がベンゼン縮合環を表し、その結果式(B9)が1,4-ナフトハイドロキノン類を表す場合もまた好ましい。式(B9)がカテコール類を表す時、 $Y_9$ は特にスルホ基またはその塩、ヒドロキシ基が好ましい。

#### 【0241】

式(B10)において $R_{b100}$ 、 $R_{b101}$ 、 $R_{b102}$ が置換基を表す時、置換基の好ましい例は、 $Y_9$ の好ましい例と同じである。中でもアルキル基(特にメチル基)が好ましい。 $Z_{10}$ が形成する環構造として好ましくは、クロマン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環であり、これらの環構造は置換基を有していてもよく、またスピロ環を形成していてもよい。

#### 【0242】

式(B11)において $R_{b110}$ 、 $R_{b111}$ 、 $R_{b112}$ 、 $R_{b113}$ として好ましくは、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、これらの好ましい範囲は $R_{b1}$ および $R_{b2}$ における説明と同じである。中でもアルキル基が好ましく、 $R_{b110}$ ~ $R_{b113}$ のうち2つのアルキル基が結合して環状構造を形成していてもよい。ここに環状構造とは5員または6員の非芳香族のヘテロ環で、例えばピロリジン環、ピペリジン環、モ

ルホリノ環、チオモルホリノ環、ヘキサヒドロピリダジン環などが挙げられる。式(B12)において $R_{b12}$ として好ましくは、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基で、これらの好ましい範囲は $R_{b1}$ および $R_{b2}$ における説明と同じである。 $X_{12}$ は好ましくはアルキル基、アリール基(特にフェニル基)、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、または環状のアミノ基を含む)、カルバモイル基であり、アルキル基(特に炭素数1~8のアルキル基が好ましい)、アリール基(特にフェニル基が好ましい)、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、または環状のアミノ基を含む)がより好ましい。 $R_{H12}$ 、 $R'_{H12}$ は好ましくは水素原子またはアルキル基、より好ましくは水素原子である。

#### 【0243】

式(B13)において $R_{b13}$ は好ましくはアルキル基またはアリール基であり、これらの好ましい範囲は $R_{b1}$ および $R_{b2}$ における説明と同じである。 $R_{b130}$ 、 $R_{b131}$ 、 $R_{b132}$ 、 $R_{b133}$ は好ましくは水素原子、アルキル基(特に炭素数1~8が好ましい)、アリール基(特にフェニル基が好ましい)である。 $R_{H13}$ は水素原子またはアシル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

#### 【0244】

式(I)中、Bで表される還元基は好ましくはヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェニドン類であり、特に好ましくはヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、フェノール類、ヒドラジド類、フェニドン類である。

#### 【0245】

式(I)中、Bで表される還元基はその酸化電位を、藤嶋昭著「電気化学測定法」(150-208頁、技報堂出版)や日本化学会編著「実験化学講座」第4版(9巻282-344頁、丸善)に記載の測定法を用いて測定することができる。例えば回転ディスクボルタンメトリーの技法で、具体的には試料をメタノール:pH6.5 ブリトナーロビンソン緩衝液(Britton-Robinson buffer)=10%:90%(容量%)の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、グラッシーカーボン製



の回転ディスク電極 (RDE) を作用電極に用い、白金線を対極に用い、飽和カロメル電極を参照電極に用いて、25℃、1000回転/分、20mV/秒のスイープ速度で測定できる。得られたボルタモグラムから半波電位 ( $E_{1/2}$ ) を求めることができる。

本発明のBで表される還元基は上記測定法で測定した場合、その酸化電位が約-0.3V~約1.0Vの範囲にあることが好ましい。より好ましくは約-0.1V~約0.8Vの範囲であり、特に好ましくは約0~約0.7Vの範囲である。

#### 【0246】

本発明のBで表される還元基は写真業界においてその多くが公知の化合物であり、その例は以下の特許にも記載されている。例えば特開2001-42466号、特開平8-114884号、特開平8-314051号、特開平8-333325号、特開平9-133983号、特開平11-282117号、特開平10-246931号、特開平10-90819号、特開平9-54384号、特開平10-171060、特開平7-77783。またフェノール類の一例として米国特許6054260号に記載の化合物も挙げられる。

#### 【0247】

本発明の式(I)の化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマー鎖が組み込まれているものでもよい。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

#### 【0248】

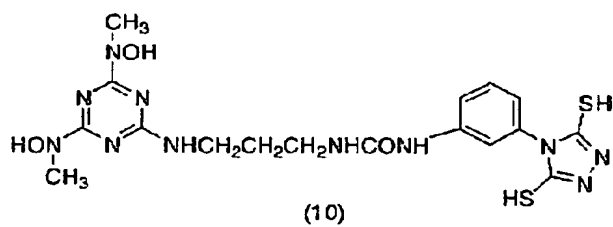
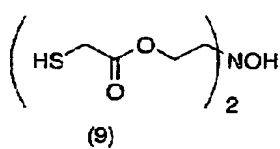
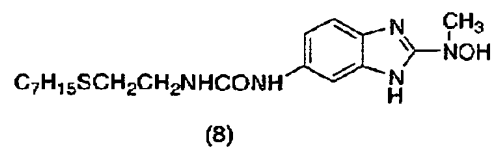
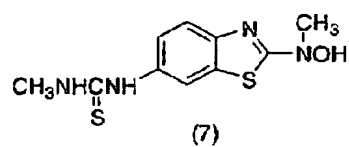
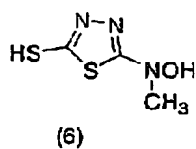
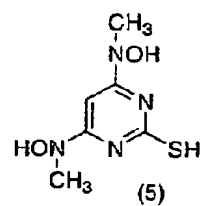
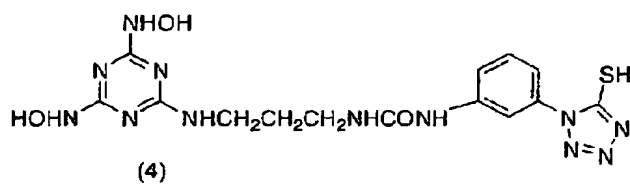
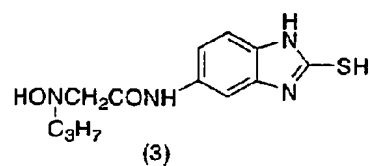
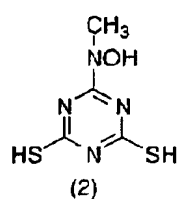
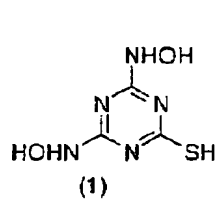
本発明の式(I)の化合物はビス体、トリス体であっても良い。本発明の式(I)の化合物の分子量は好ましくは100~10000の間であり、より好ましくは120~1000の間であり、特に好ましくは150~500の間である。

#### 【0249】

以下に本発明の式(I)の化合物を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、特開2000-330247号公報、特開2001-42446号公報に例示されている化合物も好ましい例である。

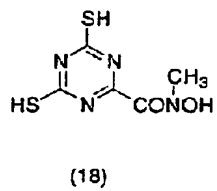
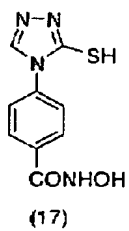
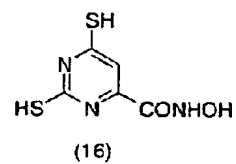
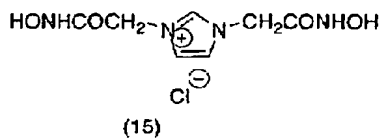
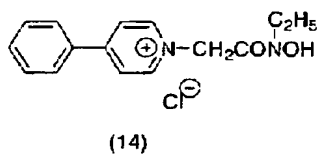
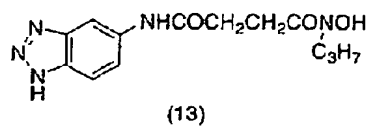
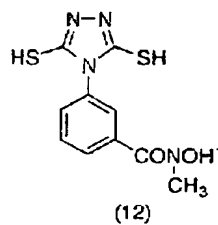
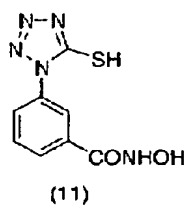
【0250】

【化38】



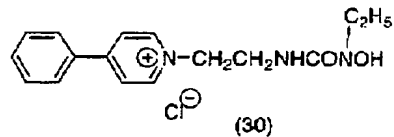
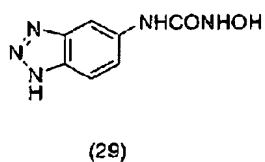
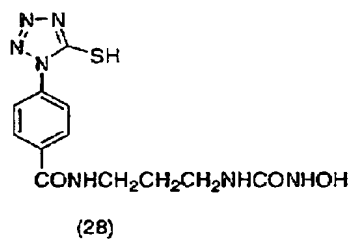
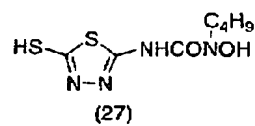
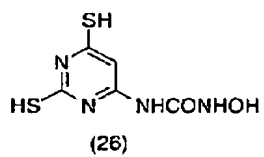
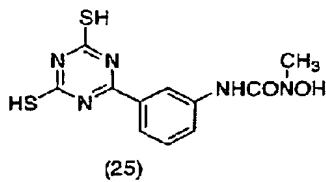
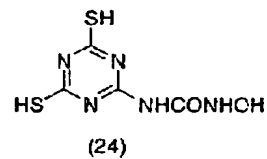
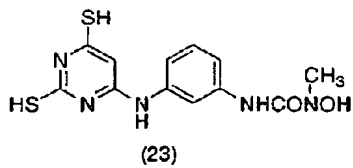
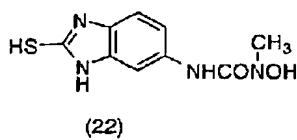
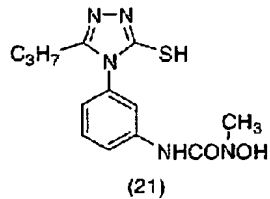
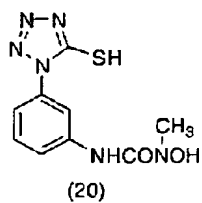
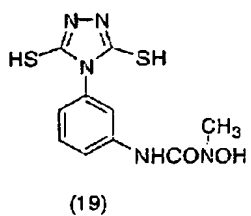
【0251】

## 【化 39】



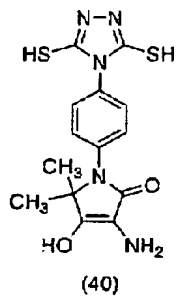
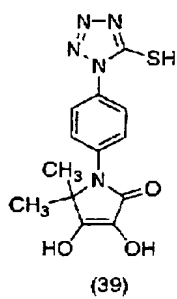
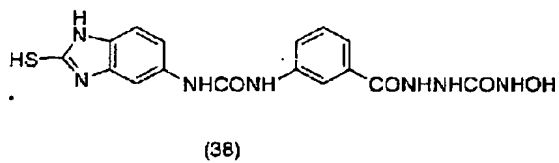
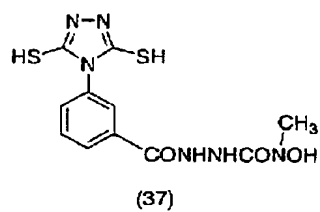
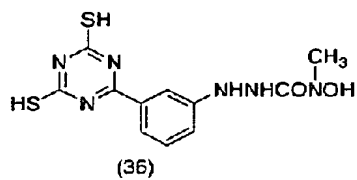
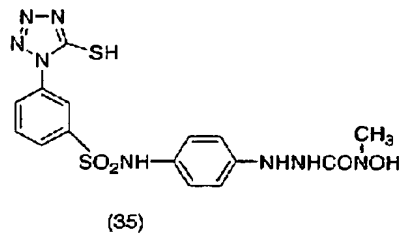
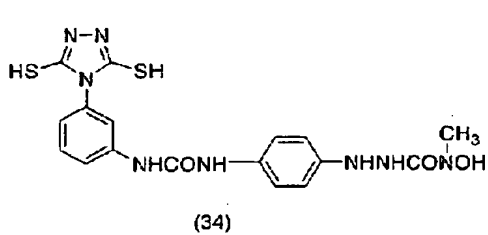
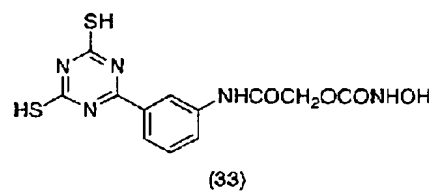
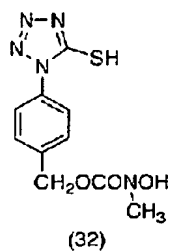
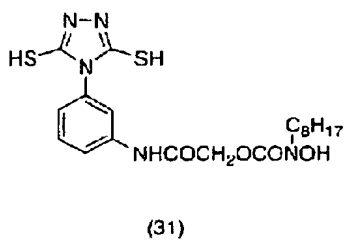
## 【0252】

## 【化 40】



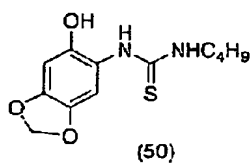
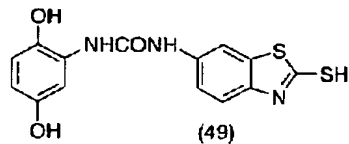
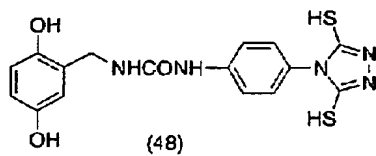
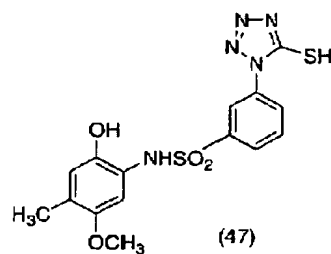
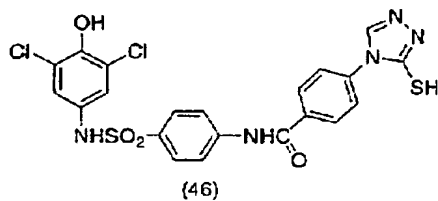
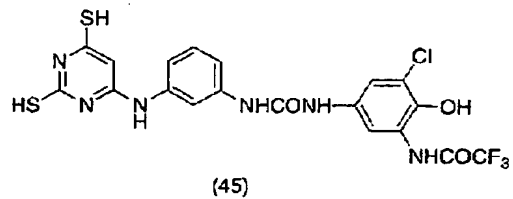
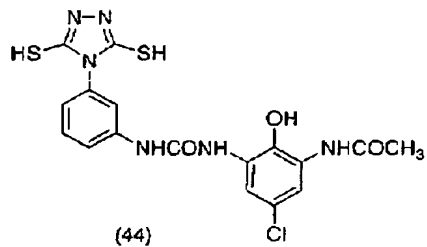
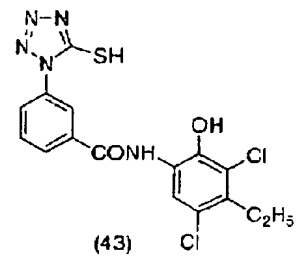
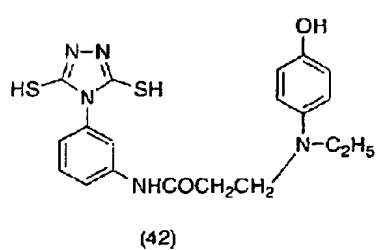
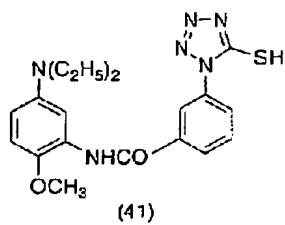
## 【0253】

## 【化 4 1】



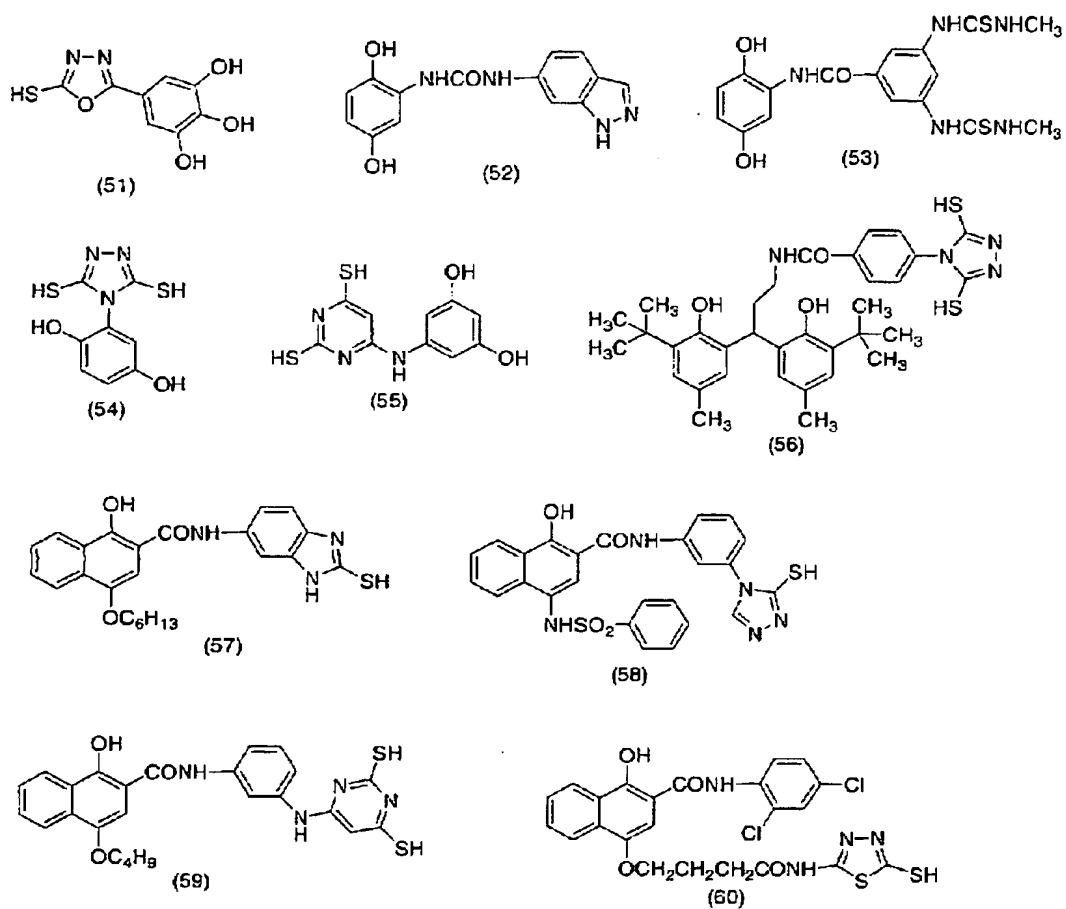
## 【 0 2 5 4 】

## 【化 4 2】



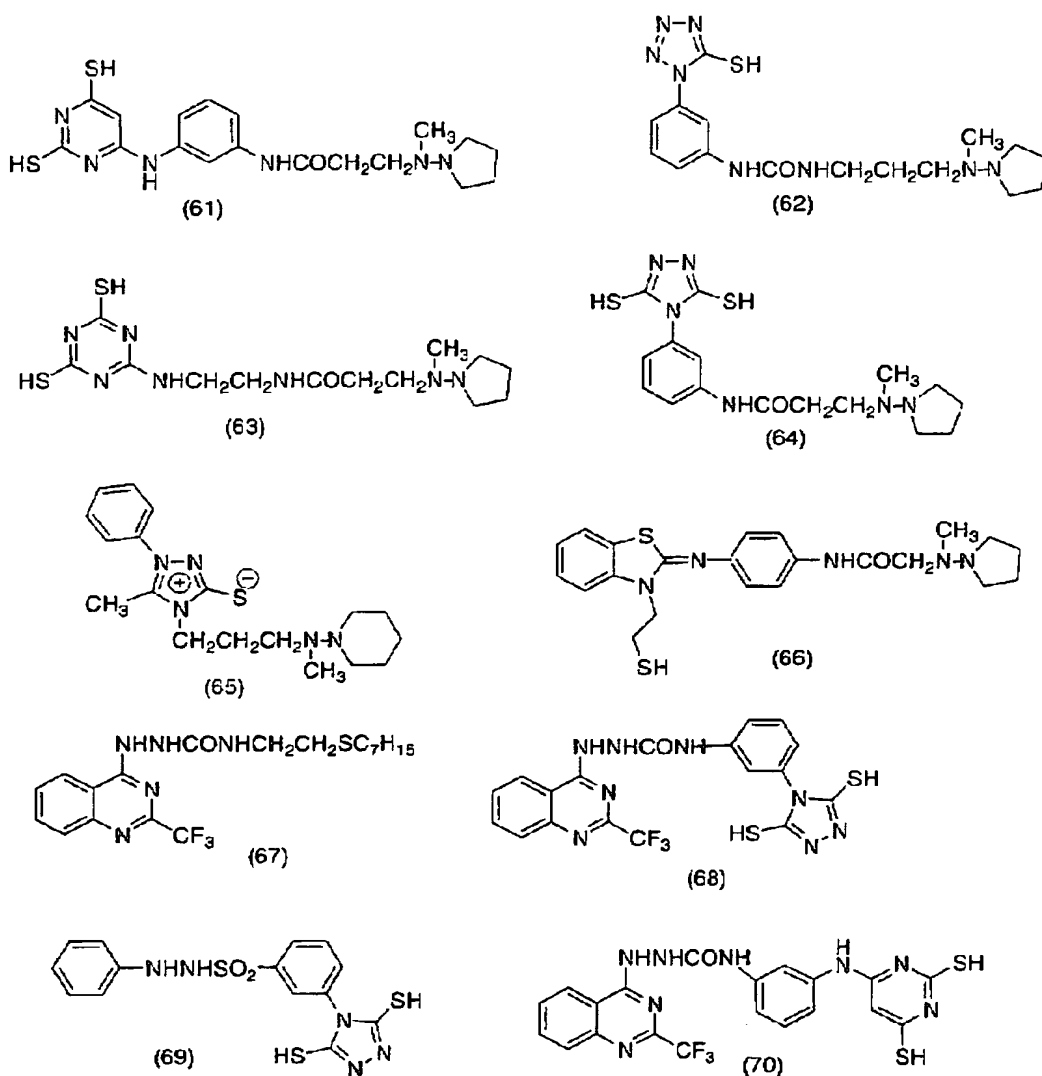
## 【 0 2 5 5 】

## 【化 4 3】



## 【 0 2 5 6 】

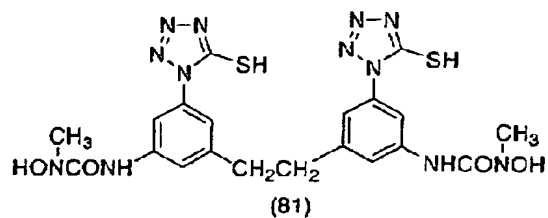
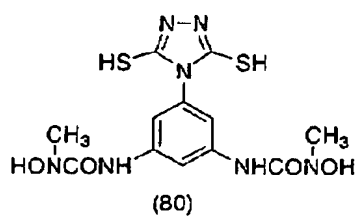
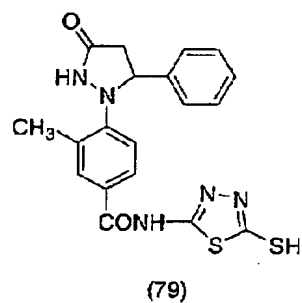
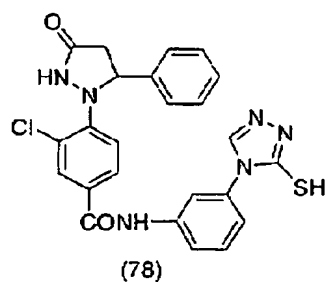
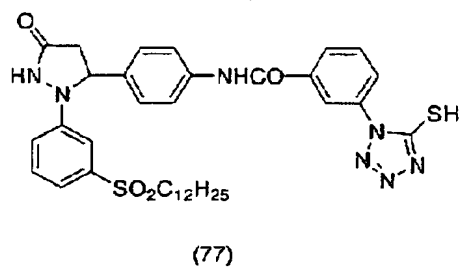
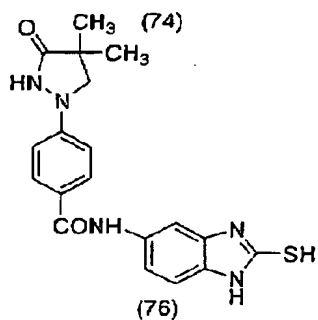
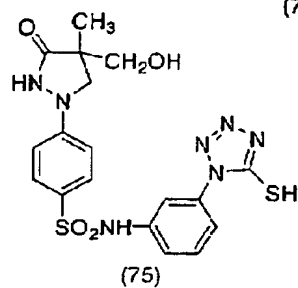
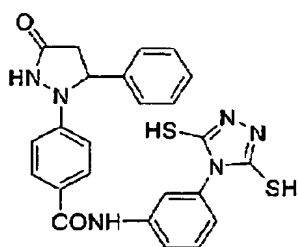
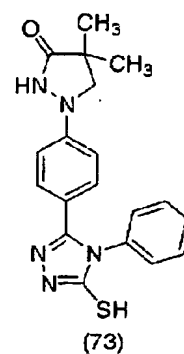
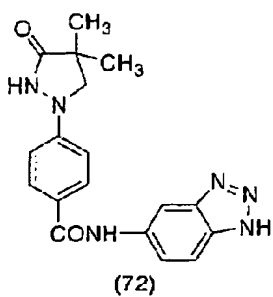
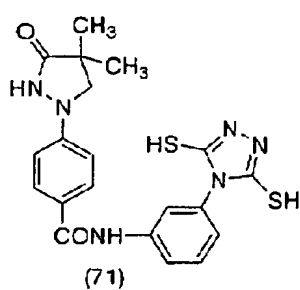
## 【化 4 4】



## 【0257】

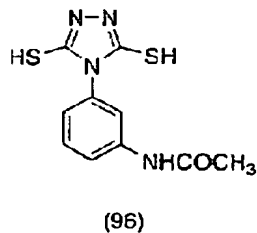
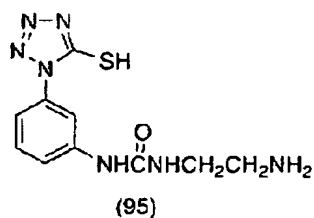
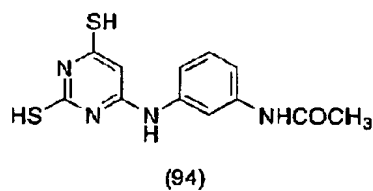
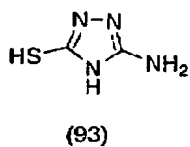
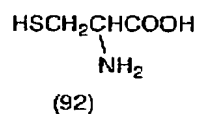
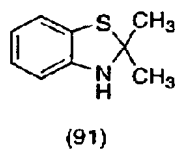
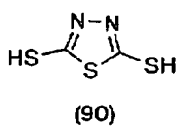
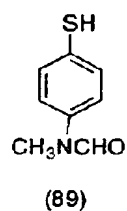
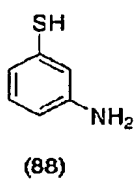
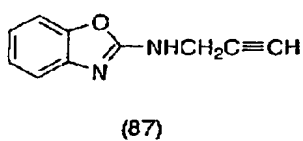
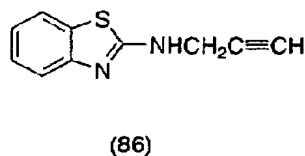
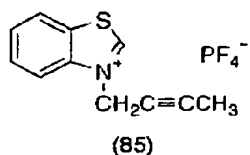
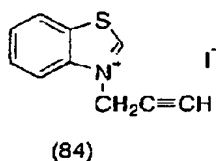
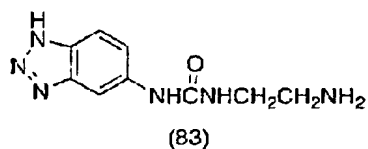
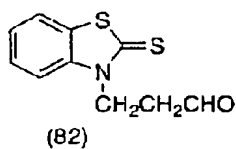


## 【化 4 5】



## 【 0 2 5 8 】

## 【化 4 6】



## 【0 2 5 9】

本発明の化合物は公知の方法にならって容易に合成することが出来る。

本発明の式 (I) の化合物は、一種類の化合物を単独で用いてもよいが、同時に 2 種以上の化合物を用いることも好ましい。2 種類以上の化合物を用いる場合、それらは同一層に添加しても、別層に添加してもよく、またそれぞれ添加方法が

異なっているもよい。

#### 【0260】

本発明の式 (I) の化合物は、ハロゲン化銀乳剤層に添加されることが好ましく、乳剤調製時に添加することがより好ましい。乳剤調製時に添加する場合、その工程中のいかなる場合に添加することも可能であり、その例を挙げると、ハロゲン化銀の粒子形成工程、脱塩工程の開始前、脱塩工程、化学熟成の開始前、化学熟成の工程、完成乳剤調製前の工程などを挙げることができる。またこれらの工程中の複数回にわけて添加することもできる。また乳剤層に使用するのが好ましいが、乳剤層とともに隣接する保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。

好ましい添加量は、上述した添加法や添加する化合物種に大きく依存するが、一般には感光性ハロゲン化銀 1 モル当たり、 $1 \times 10^{-6}$ ～1モル、好ましくは  $1 \times 10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モルさらに好ましくは  $1 \times 10^{-4}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ モルである。

#### 【0261】

本発明の式 (I) の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することができる。この際、酸または塩基によって pH を適当に調整してもよく、また界面活性剤を共存させてもよい。さらに乳化分散物として高沸点有機溶媒に溶解させて添加することもできる。また、固体分散物として添加することもできる。

#### 【0262】

##### 11) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。本発明の熱現像感光材料は特に 600 nm 以上 900 nm 以下、または 300 nm 以上 500 nm 以下に分光感度ピークを持つように分光増感されていることが好ましい。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5

に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

#### 【0 2 6 3】

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルである。

#### 【0 2 6 4】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0 2 6 5】

##### 1 2) ハロゲン化銀の併用

本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で $0.2\log E$ 以上の差を持たせることが好ましい。

#### 【0 2 6 6】

##### 1 3) ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

本発明の感光性ハロゲン化銀の粒子は、非感光性有機銀塩の存在しないところで形成され、化学増感されることが特に好ましい。有機銀塩に対してハロゲン化剤を添加することによってハロゲン化銀を形成する方法では十分な感度が達成できない場合があるからである。

ハロゲン化銀と有機銀塩を混合する方法としては、別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があげられる。いずれの方法でも本発明の効果を好ましく得ることができる。

#### 【0267】

##### 14) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳”液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

#### 【0268】

##### (有機銀塩の説明)

本発明に用いる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率50モル%以上100モル%以下の有機酸銀を用いること

が好ましい。特にベヘン酸銀含有率は75モル%以上98モル%以下であることが好ましい。

#### 【0269】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から  $a$ 、 $b$ 、 $c$  とした ( $c$  は  $b$  と同じであってもよい。) とき、短い方の数値  $a$ 、 $b$  で計算し、次のようにして  $x$  を求める。

$$x = b / a$$

#### 【0270】

このようにして200個程度の粒子について  $x$  を求め、その平均値  $x$  (平均) としたとき、 $x$  (平均)  $\geq 1.5$  の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは  $3.0 \geq x$  (平均)  $\geq 1.5$ 、より好ましくは  $1.5 \geq x$  (平均)  $\geq 1.5$  である。因みに針状とは  $1 \leq x$  (平均)  $< 1.5$  である。

#### 【0271】

りん片状粒子において、 $a$  は  $b$  と  $c$  を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 $a$  の平均は  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.3 \mu\text{m}$  以下が好ましく  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $0.23 \mu\text{m}$  以下がより好ましい。 $c / b$  の平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1以上4以下、さらに好ましくは1以上3以下、特に好ましくは1以上2以下である。

#### 【0272】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下であることを指す。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差から求める方法があり、体積加重平均直径で割った値

の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

#### 【 0 2 7 3 】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1号、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、特開2001-163827号、特開2001-163889～90号、同11-203413号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号等を参考にすることができる。

#### 【 0 2 7 4 】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能である。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

#### 【 0 2 7 5 】

本発明の有機銀塩は所望の量で使用するが、銀量として $0.1 \sim 5\text{g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3\text{g/m}^2$ である。特に好ましく $1.2 \sim 2.5\text{g/m}^2$ である。

#### 【 0 2 7 6 】

(還元剤の説明)

本発明の熱現像感光材料は、有機銀塩のための還元剤を含む。該還元剤は、銀イオンを金属銀に還元できる任意の物質(好ましくは有機物)でよい。該還元剤の例は、特開平11-65021号、段落番号0043～0045や、欧州特許0803764号、p.7、34行～p.18、12行に記載されている。

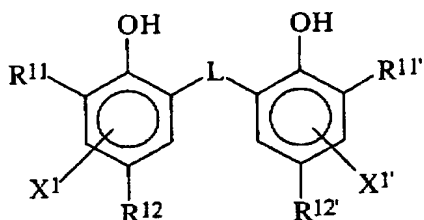
#### 【 0 2 7 7 】

本発明に用いられる好ましい還元剤は、フェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤、あるいはビスフェノール系還元剤である。特に次の一般式(R)で表される化合物が好ましい。

【0278】

一般式 (R)

【化47】



【0279】

一般式 (R) においては、 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 $R^{12}$  および  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 $L$  は  $-S-$  基または  $-CH(R^{13})-$  基を表す。 $R^{13}$  は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 $X^1$  および  $X^{1'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0280】

各置換基について詳細に説明する。

1)  $R^{11}$  および  $R^{11'}$

$R^{11}$  および  $R^{11'}$  は各々独立に置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

【0281】

2)  $R^{12}$  および  $R^{12'}$ 、 $X^1$  および  $X^{1'}$

$R^{12}$  および  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

$X^1$  および  $X^{1'}$  は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。



## 【0282】

## 3) L

Lは-S-基または-CHR<sup>13</sup>-基を表す。R<sup>13</sup>は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

R<sup>13</sup>の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

## 【0283】

アルキル基の置換基の例はR<sup>11</sup>の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

## 【0284】

## 4) 好ましい置換基

R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>として好ましくは炭素数3～15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でもt-ブチル基、t-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、t-ブチル基が最も好ましい。

## 【0285】

R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup>として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、t-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基である。

## 【0286】

X<sup>1</sup>およびX<sup>1'</sup>は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より

好ましくは水素原子である。

【0287】

Lは好ましくは $\text{-CHR}^{13}$ -基である。

【0288】

$\text{R}^{13}$ として好ましくは水素原子または炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 $\text{R}^{13}$ として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

【0289】

$\text{R}^{13}$ が水素原子である場合、 $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{12'}$ は好ましくは炭素数2～5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

【0290】

$\text{R}^{13}$ が炭素数1～8の1級または2級のアルキル基である場合、 $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{12'}$ はメチル基が好ましい。 $\text{R}^{13}$ の炭素数1～8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

【0291】

$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{11'}$ および $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{12'}$ とがいずれもメチル基である場合、 $\text{R}^{13}$ は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合、 $\text{R}^{13}$ の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

【0292】

上記還元剤は、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{11'}$ および $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{12'}$ 、および $\text{R}^{13}$ の組合せにより、種々の熱現像性能が異なる。2種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調整することができるので、目的によっては還元剤を2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

【0293】

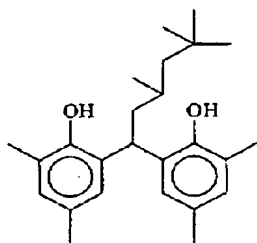
以下に本発明の一般式(R)で表される化合物の具体例を示すが、本発明は

これらに限定されるものではない。

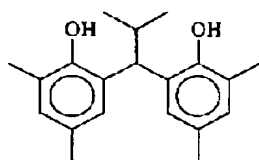
【0294】

【化48】

( R - 1 ) ( R - 2 )

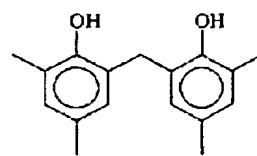


( R - 4 )

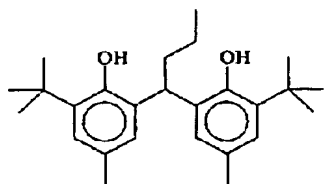


( R - 5 )

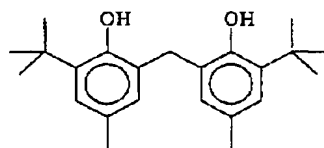
( R - 3 )



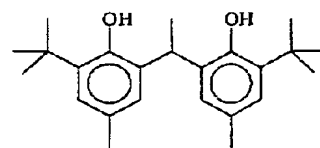
( R - 6 )



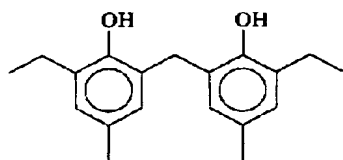
( R - 7 )



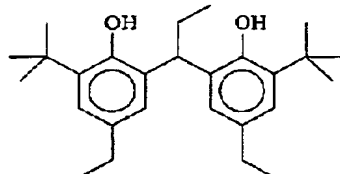
( R - 8 )



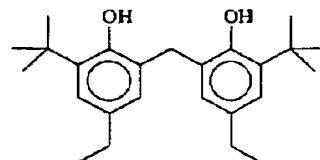
( R - 9 )



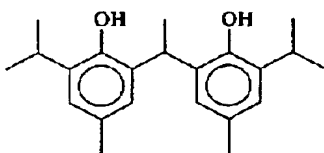
( R - 10 )



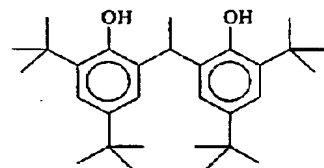
( R - 11 )



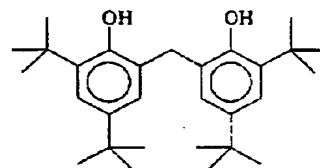
( R - 12 )



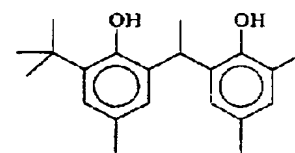
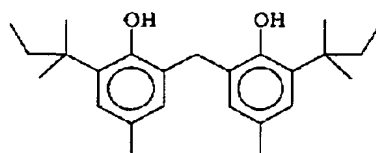
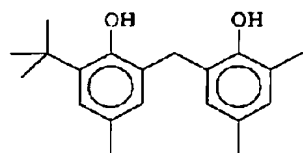
( R - 13 )



( R - 14 )



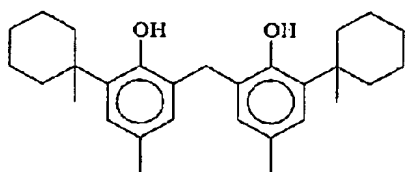
( R - 15 )



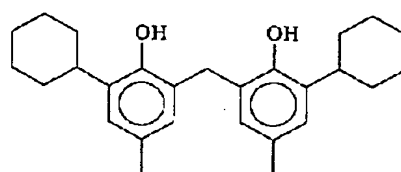
【0295】

## 【化 49】

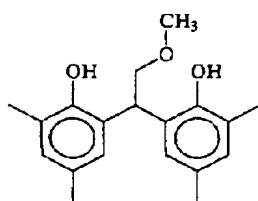
(R-16)



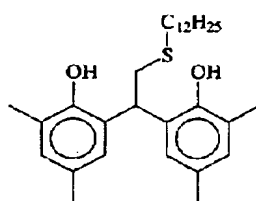
(R-17)



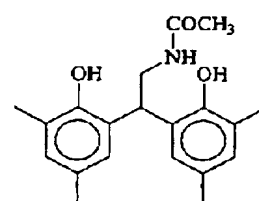
(R-18)



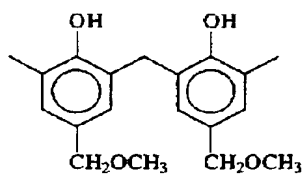
(R-19)



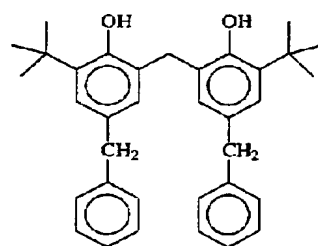
(R-20)



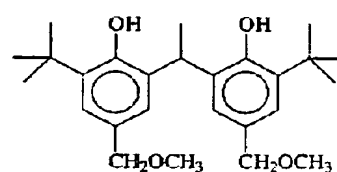
(R-21)



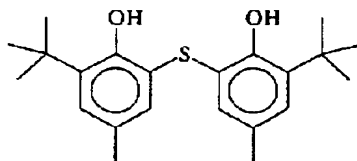
(R-22)



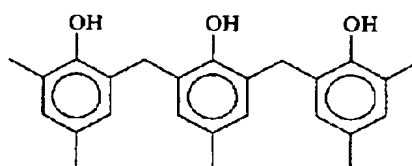
(R-23)



(R-24)



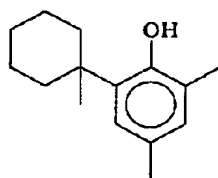
(R-25)



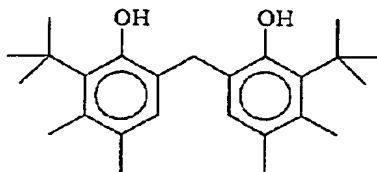
【0296】

## 【化50】

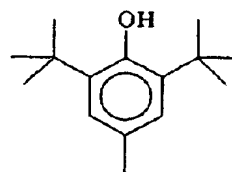
(R-26)



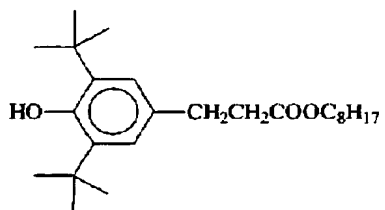
(R-27)



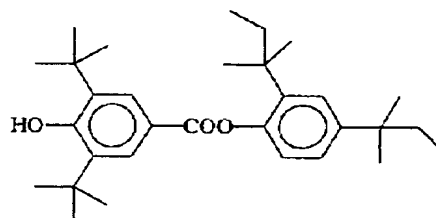
(R-28)



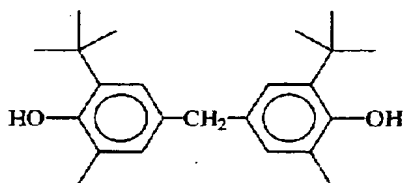
(R-29)



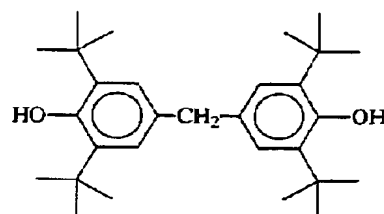
(R-30)



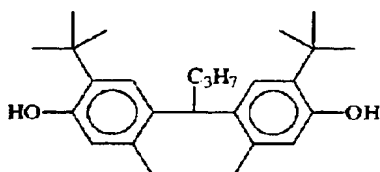
(R-31)



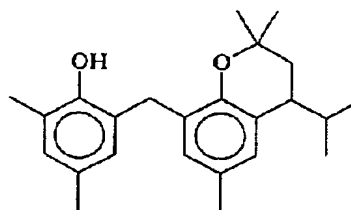
(R-32)



(R-33)



(R-34)



## 【0297】

特に (R-1) ~ (R-20) に示すような化合物であることが好ましい。

## 【0298】

本発明において還元剤の添加量は  $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$  であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$  であることがより好ましく、画像形成層を有する

面の銀 1 モルに対しては 5 ～ 50 %モル含まれることが好ましく、10 ～ 40 モル %で含まれることがさらに好ましい。

#### 【0299】

本発明の還元剤は、有機銀塩、および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、およびその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。

#### 【0300】

本発明の還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

#### 【0301】

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

#### 【0302】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。好ましくは、サンドミルを使った分散方法である。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

#### 【0303】

特に好ましいのは、還元剤の固体粒子分散法であり、平均粒子サイズ  $0.01 \mu\text{m}$  ～  $10 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.05 \mu\text{m}$  ～  $5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.1 \mu\text{m}$  ～  $1 \mu\text{m}$  の微粒子として添加するのが好ましい。本願においては他の固体分散物もこの範囲の粒子サイズに分散して用いるのが好ましい。

#### 【0304】

## (現像促進剤の説明)

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号や特開2000-330234号等に記載の一般式 (A) で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開2001-92075号記載の一般式 (II) で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号や特開平11-15116号等に記載の一般式 (I) 、特願2001-074278号に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物、特願2000-76240号に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10モル%の範囲で、より好ましくは1～5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

## 【0305】

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特願2001-074278号に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物および特願2000-76240号に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が特に好ましい。

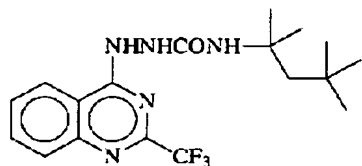
## 【0306】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

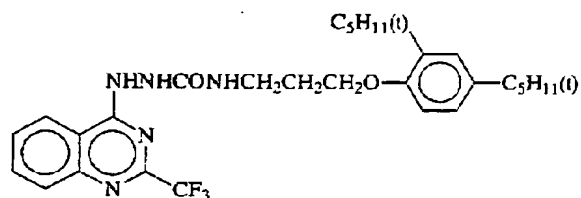
## 【0307】

## 【化 5 1】

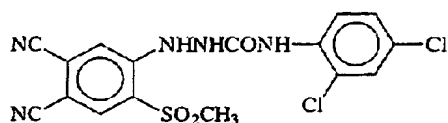
(A-1)



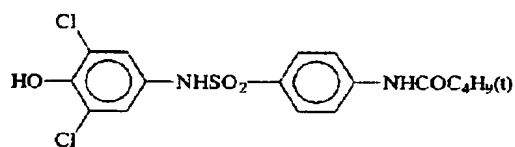
(A-2)



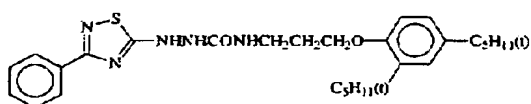
(A-3)



(A-4)



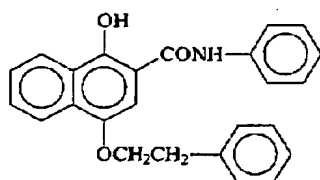
(A-5)



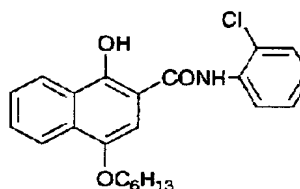
(A-6)



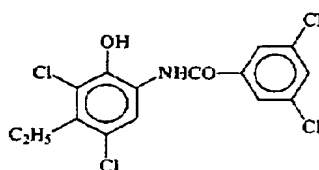
(A-7)



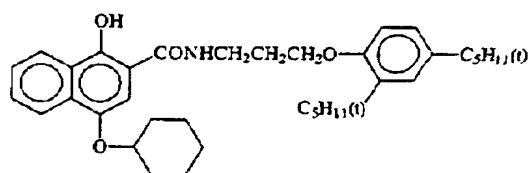
(A-8)



(A-9)



(A-10)



## 【0308】

(水素結合性化合物の説明)

本発明では、還元剤の芳香族性の水酸基(—OH)、あるいはアミノ基を有する場合はアミノ基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。



## 【0309】

水素結合を形成しうる基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ は $H$ 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ は $H$ 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ は $H$ 以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

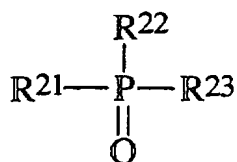
## 【0310】

本発明で、特に好ましい水素結合性化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

## 【0311】

一般式（D）

## 【化52】



## 【0312】

一般式（D）において $R^{21}$ ないし $R^{23}$ は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

## 【0313】

$R^{21}$ ないし $R^{23}$ が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえ

ばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

#### 【0314】

R<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

#### 【0315】

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

#### 【0316】

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

#### 【0317】

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

#### 【0318】

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基等が挙げられる。

#### 【0319】

R<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点ではR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>のうち少なくとも一つ

以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点ではR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>が同一の基である場合が好ましい。

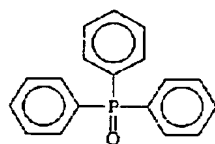
**【 0 3 2 0 】**

以下に本発明における一般式 (D) の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

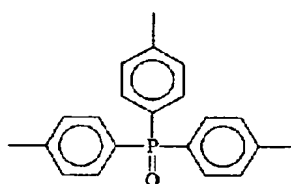
**【 0 3 2 1 】**

【化 5 3】

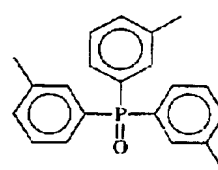
(D-1)



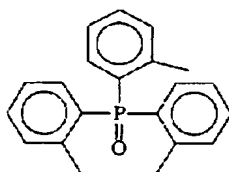
(D-2)



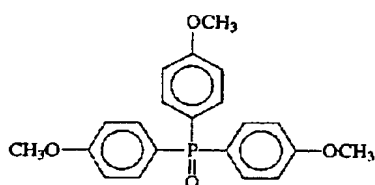
(D-3)



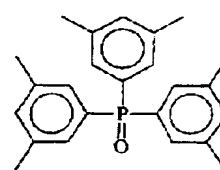
(D-4)



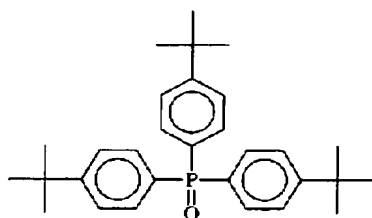
(D-5)



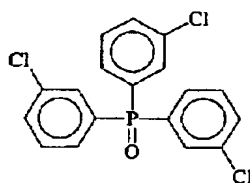
(D-6)



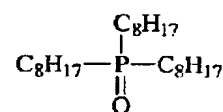
(D-7)



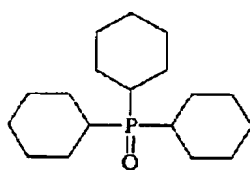
(D-8)



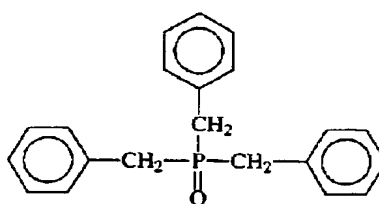
(D-9)



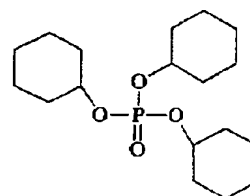
(D-10)



(D-11)



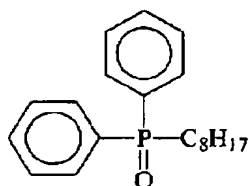
(D-12)



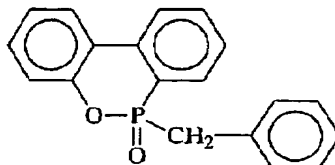
【0 3 2 2】

## 【化 5 4】

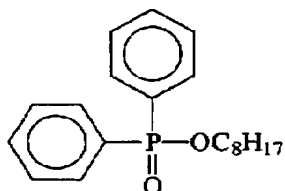
(D-13)



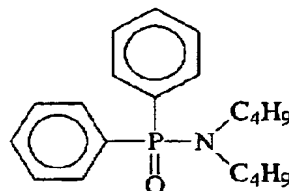
(D-14)



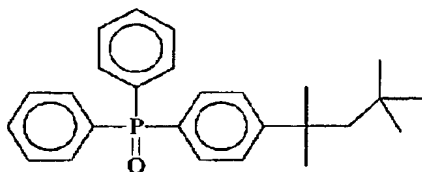
(D-15)



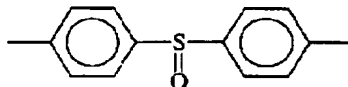
(D-16)



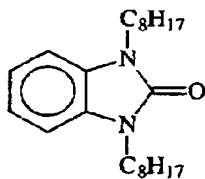
(D-17)



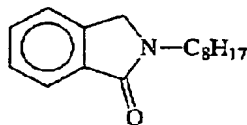
(D-18)



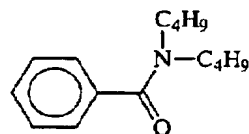
(D-19)



(D-20)



(D-21)



## 【0323】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に特願2000-192191号、同2000-194811号に記載のものがあげられる。

## 【0324】

本発明の水素結合性化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができる。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基を有する化合物と水素結合による錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式 (A) の化合物との組み

合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

#### 【0325】

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の水素結合性化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

#### 【0326】

本発明の水素結合性化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは30～100モル%の範囲である。

#### 【0327】

(バインダーの説明)

本発明の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)類、ポリ(メチルメタクリル酸)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(メタクリル酸)類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(オレフィン)類、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

#### 【0328】

本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は10℃以上80℃以下であることが好ましく、20℃～70℃であることがより好ましく

、23℃以上65℃以下であることが更に好ましい。

#### 【0329】

なお、本明細書において $T_g$ は下記の式で計算される。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi})$$

#### 【0330】

ここでは、ポリマーは $i=1$ から $n$ までの $n$ 個のモノマー成分が共重合しているとする。 $X_i$ は $i$ 番目のモノマーの重量分率 ( $\sum X_i = 1$ )、 $T_{gi}$ は $i$ 番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度) である。ただし $\sum$ は $i=1$ から $n$ までの和をとる。

尚、各モノマーの単独重合体ガラスの転移温度の値 ( $T_{gi}$ ) はPolymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience、1989))の値を採用した。

#### 【0331】

バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。 $T_g$ の異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均 $T_g$ が上記の範囲に入ることが好ましい。

#### 【0332】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒 (水溶媒) に可溶または分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。

最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

#### 【0333】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または

水に 70 質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。

水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

#### 【0334】

また「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。

25℃60%RHにおける平衡含水率 $=[(W1 - W0)/W0] \times 100$  (質量%)

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

#### 【0335】

本発明のバインダーポリマーの25℃60%RHにおける平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

#### 【0336】

本発明のバインダーは水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

#### 【0337】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ(エステル)類、ゴム類(例えばSBR樹脂)、ポリ(ウレタン)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(オレフィン)類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることがで



きる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。

#### 【0338】

これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～100000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

#### 【0339】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T<sub>g</sub>はガラス転移温度を表す。

#### 【0340】

- P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000、T<sub>g</sub>61℃)  
P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000、T<sub>g</sub>59℃)  
P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(架橋性、T<sub>g</sub>-17℃)  
P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T<sub>g</sub>17℃)  
P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T<sub>g</sub>24℃)  
P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(架橋性)  
P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(架橋性、T<sub>g</sub>29℃)  
P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(架橋性)  
P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(架橋性)  
P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)  
P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)  
P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)  
P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000、T<sub>g</sub>43℃)  
P-14;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス(分子量33000、T<sub>g</sub>47℃)

P-15; -St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性, Tg23℃)

P-16; -St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性, Tg20.5℃)

#### 【 0 3 4 1 】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート、EA；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸、2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート、St；スチレン、Bu；ブタジエン、AA；アクリル酸、DVB；ジビニルベンゼン、VC；塩化ビニル、AN；アクリロニトリル、VDC；塩化ビニリデン、Et；エチレン、IA；イタコン酸。

#### 【 0 3 4 2 】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635, 4718, 4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（エステル）類の例としては、FINETEX ES650、611, 675, 850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリ（ウレタン）類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニル）類の例としては、G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニリデン）類の例としては、L502、L513（以上旭化成工業（株）製）など、ポリ（オレフィン）類の例としては、ケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

#### 【 0 3 4 3 】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40：60～95：5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモ

ノマー単位との共重合体に占める割合は60～99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

#### 【0344】

本発明に用いることが好ましいスチレンーブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3～P-8, 14, 15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx 416等が挙げられる。

#### 【0345】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。

#### 【0346】

これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

#### 【0347】

本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスをバインダーに用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー／有機銀塩の重量比が1／10～10／1、更には1／5～4／1の範囲が好ましい。

#### 【0348】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー／ハロゲン化銀の重量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲が好ましい。

#### 【0349】

本発明の画像形成層の全バインダー量は0.2～30 g/m<sup>2</sup>、より好ましくは1～15 g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

#### 【0350】

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため

、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。)は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。溶媒の水含有率は50質量%以上がより好ましく、さらに好ましくは70質量%以上が良い。

#### 【0351】

好ましい溶媒組成の具体例を挙げると、水100の他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある(数値は質量%)。

#### 【0352】

(かぶり防止剤の説明)

本発明はカブリ防止剤として下記一般式(H)で表される化合物を含有するのが好ましい。

#### 【0353】

一般式(H)  $Q-(Y)_n-C(Z_1)(Z_2)X$

#### 【0354】

一般式(H)において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子吸引性基を表す。

#### 【0355】

Qは好ましくはハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が正の値をとる電子吸引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216等を参考にすることができる。

#### 【0356】

このような電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子(フッ素原子( $\sigma_p$ 値: 0.06)、塩素原子( $\sigma_p$ 値: 0.23)、臭素原子( $\sigma_p$ 値: 0.23)、ヨウ素原子( $\sigma_p$ 値: 0.18))、トリハロメチル基(トリブロモメチル(

$\sigma p$  値: 0.29)、トリクロロメチル ( $\sigma p$  値: 0.33)、トリフルオロメチル ( $\sigma p$  値: 0.54)、シアノ基 ( $\sigma p$  値: 0.66)、ニトロ基 ( $\sigma p$  値: 0.78)、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基 (例えば、メタンスルホニル ( $\sigma p$  値: 0.72))、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基 (例えば、アセチル ( $\sigma p$  値: 0.50)、ベンゾイル ( $\sigma p$  値: 0.43))、アルキニル基 (例えば、 $C\equiv CH$  ( $\sigma p$  値: 0.23))、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル ( $\sigma p$  値: 0.45)、フェノキシカルボニル ( $\sigma p$  値: 0.44))、カルバモイル基 ( $\sigma p$  値: 0.36)、スルファモイル基 ( $\sigma p$  値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。

$\sigma p$  値としては好ましくは 0.2~2.0 の範囲で、より好ましくは 0.4 から 1.0 の範囲である。

#### 【0357】

電子吸引性基として好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基、カルボキシ基、アルキルまたはアリアルカルボニル基、およびアリアルスルホニル基であり、特に好ましくはカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、カルバモイル基が最も好ましい。

#### 【0358】

X は、好ましくは電子吸引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。

ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

#### 【0359】

Y は好ましくは  $-C(=O)-$ 、 $-SO-$  または  $-SO_2-$  を表し、より好ましくは  $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$  であり、特に好ましくは  $-SO_2-$  である。

n は、0 または 1 を表し、好ましくは 1 である。

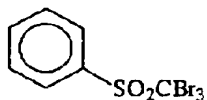
## 【0360】

以下に本発明の一般式 (H) の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

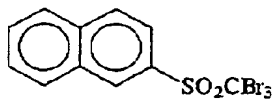
## 【0361】

## 【化55】

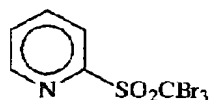
(H-1)



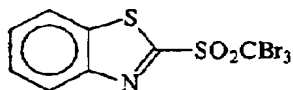
(H-2)



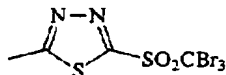
(H-3)



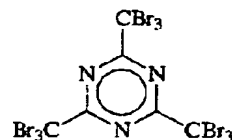
(H-5)



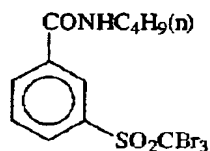
(H-6)



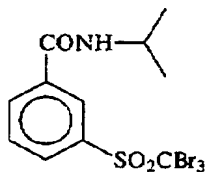
(H-7)



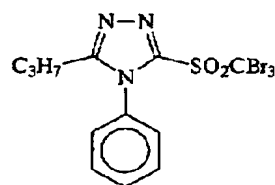
(H-8)



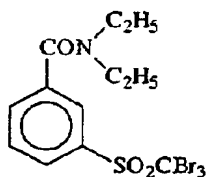
(H-9)



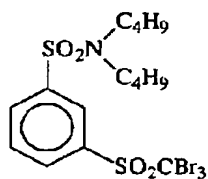
(H-10)



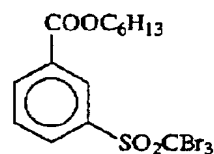
(H-11)



(H-12)



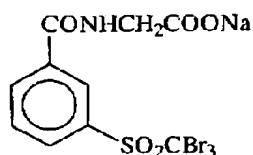
(H-13)



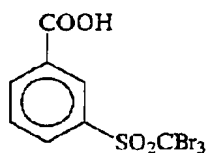
## 【0362】

## 【化 56】

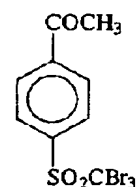
(H-14)



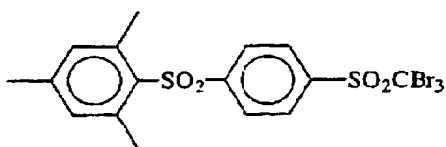
(H-15)



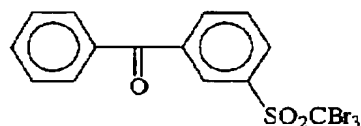
(H-16)



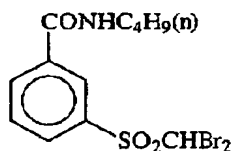
(H-17)



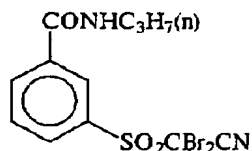
(H-18)



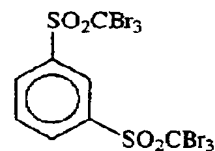
(H-19)



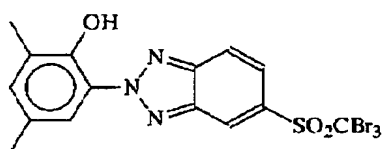
(H-20)



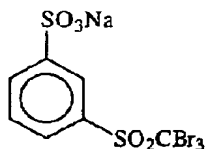
(H-21)



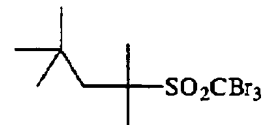
(H-22)



(H-23)



(H-24)



## 【0363】

本発明の一般式 (H) で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1 モル当たり、 $10^{-4}$ ~0.8 モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは  $10^{-3}$ ~0.1 モルの範囲で、さらに好ましくは  $5 \times 10^{-3}$ ~0.05 モルの範囲で使用する事が好ましい。

特に、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀を用いた場合、十分なかぶり防止効果を得るためにはこの一般式 (H) の化合物の添加量は重要であ

り、 $5 \times 10^{-3} \sim 0.03$ モルの範囲で使用する事が最も好ましい。

#### 【0364】

本発明において、一般式 (H) で表される化合物を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられる。

#### 【0365】

一般式 (H) で表される化合物の融点は  $200^{\circ}\text{C}$  以下であることが好ましく、さらに好ましくは  $170^{\circ}\text{C}$  以下がよい。

#### 【0366】

本発明に用いられるその他の有機ポリハロゲン化物として、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号の式 (P) で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式 (II) で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平11-205330号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

#### 【0367】

(その他のかぶり防止剤)

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀 (II) 塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式 (S) で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式 (III) で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

#### 【0368】

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物が挙げられる。

#### 【0369】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式 (XI) で



表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

### 【0370】

アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

### 【0371】

本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり  $1 \times 10^{-6}$  モル以上2モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$  モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

### 【0372】

(その他の添加剤)

#### 1) メルカプト、ジスルフィド、およびチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067~0069、特開平10-186572号の一般式 (I) で表される化合物及びその具体例として段落番号0033~0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36~56行、特願平11-273670号等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

### 【0373】

#### 2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054~0055、欧州特許0803764A1号のp. 21, 23行~48行、特開2000-356317号や特願2

000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5，7-ジメトキシフタラジノンおよび2，3-ジヒドロ-1，4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）の組み合わせ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5，7-ジメトキシフタラジン、および2，3-ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組み合わせが好ましい。

#### 【0374】

好ましいフタラジン類の添加量としては、有機銀塩1モル当たり0.01モル～0.3モルであり、さらに好ましくは0.02～0.2モル、特に好ましくは0.02～0.1モルである。この添加量は、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀乳剤で課題である現像促進にとって重要な要因であり、適正な添加量の選択によって十分な現像性と低いかぶりの両立が可能となる。

#### 【0375】

##### 3) 可塑剤、潤滑剤

本発明の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062に記載されている。

#### 【0376】

##### 4) 染料、顔料

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについてはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されてい

る。

### 【 0 3 7 7 】

#### 5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、特開平11-65021号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物(具体的化合物：化21～化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

### 【 0 3 7 8 】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有させることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量(感光材料1m<sup>2</sup>あたりの塗布量)は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m<sup>2</sup>が好ましく、0.5～100mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。

### 【 0 3 7 9 】

(塗布液の調製および塗布)

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。

### 【0380】

## 2. 層構成、その他の構成成分

### 【0381】

本発明の熱現像感光材料は、支持体の片面にのみ画像形成層を有する「片面型」であっても、両面に画像形成層を有する両面型であっても良い。

(両面型熱現像感光材料)

本発明の熱現像感光材料は、X線増感スクリーンを用いてX線画像を記録する画像形成方法に好ましく用いることができる。

該画像形成方法は、X線増感スクリーンの主発光ピーク波長と同一の波長を有し、かつ半値幅が $15 \pm 5$  nmである単色光で露光し、熱現像処理した後、露光面とは逆側の画像形成層を除去して得られる画像の濃度が最低濃度に0.5を加えた濃度となるのに必要な露光量が、0.005ルクス・秒以上0.07ルクス・秒以下である熱現像感光材料を用いることが好ましい。

これらの熱現像感光材料を用いて画像形成する工程は以下の工程よりなる。

- (a) 該熱現像感光材料を1対のX線増感スクリーンの間に設置することにより像形成用組立体を得る工程、
- (b) 該組立体とX線源との間に被検体を配置する工程、
- (c) 該被検体にエネルギーレベルが25 kVp～125 kVpの範囲にあるX線を照射する工程、
- (d) 該熱現像感光材料を該組立体から取り出す工程、
- (e) 取り出した該熱現像感光材料を90℃～180℃の範囲の温度で加熱する工程。

### 【0382】

本発明における組立体において使用する熱現像感光材料は、X線によって階段露光し、熱現像して得られる画像が、光学濃度(D)及び露光量(log E)の

座標軸単位長の等しい直交座標上の特性曲線において、最小濃度 ( $D_{\min}$ ) + 濃度 0.1 の点と最小濃度 ( $D_{\min}$ ) + 濃度 0.5 の点とで作る平均ガンマ ( $\gamma$ ) が 0.5 ~ 0.9 であり、そして最小濃度 ( $D_{\min}$ ) + 濃度 1.2 の点と最小濃度 ( $D_{\min}$ ) + 濃度 1.6 の点とで作る平均ガンマ ( $\gamma$ ) が 3.2 ~ 4.0 である特性曲線を有するように調製されていることが好ましい。本発明の X 線撮影系において、このような特性曲線を有する熱現像感光材料を用いると、脚部が非常に伸びていて、かつ中濃度部ではガンマの高いといった優れた写真特性の X 線画像が得られる。この写真特性により、X 線透過量の少ない縦隔部、心陰影等の低濃度域の描写性が良好になり、かつ X 線透過量の多い肺野部の画像においても視覚し易い濃度となり、またコントラストも良好になるとの利点がある。

#### 【0383】

上記のような好ましい特性曲線を有する熱現像感光材料は、たとえば、両側の画像形成層のそれぞれを、互いに異なった感度を持つ二層以上のハロゲン化銀乳剤層から構成するような方法で容易に製造することができる。特に、上層には高感度の乳剤を用い、下層には低感度で硬調な写真特性を有する乳剤を用いて、画像形成層を形成することが好ましい。このような二層からなる画像形成層を用いる場合における各層間のハロゲン化銀乳剤の感度差は 1.5 倍以上 20 倍以下、好ましくは 2 倍以上 15 倍以下である。なお、それぞれの層の形成に用いられる乳剤の量の比率は、用いられる乳剤の感度差およびカバリングパワーにより異なる。一般には、感度差が大きい程、高感度側の乳剤の使用比率を下げる。たとえば、感度差が 2 倍であるときの好ましい各乳剤の使用比率は、カバリングパワーがほぼ等しい場合には、銀量換算で、高感度乳剤対低感度乳剤として 1 : 20 以上 1 : 50 以下の範囲の値となるように調整される。

#### 【0384】

本発明の熱現像感光材料の製造に利用される乳剤増感法や各種添加剤、構成材料等に関しては特に制限はなく、たとえば、特開平 2-68539 号公報、特開平 2-103037 号公報、および特開平 2-115837 号公報に記載の各種の技術を利用することができる。

#### 【0385】

クロスオーバーカット（両面感光材料）とアンチハレーション（片面感光材料）の技術としては、特開平2-68539号公報、第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目に記載の染料もしくは染料と媒染剤を用いることができる。

#### 【0386】

次に、本発明の蛍光増感紙（放射線増感スクリーン）について説明する。放射線増感スクリーンは、基本構造として、支持体と、その片面に形成された蛍光体層とからなる。蛍光体層は、蛍光体が結合剤（バインダ）中に分散されてなる層である。なお、この蛍光体層の支持体とは反対側の表面（支持体に面していない側の表面）には一般に、透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

#### 【0387】

本発明において、好ましい蛍光体としては、以下に示すものが挙げられる。  
タングステン酸塩系蛍光体（ $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{MgWO}_4$ 、 $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$ 等）、テルビウム賦活希土類酸硫化物系蛍光体〔 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $\text{Tm}$ 等〕、テルビウム賦活希土類磷酸塩系蛍光体（ $\text{YPO}_4:\text{Tb}$ 、 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 等）、テルビウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体（ $\text{LaOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{LaOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{LaOCl}:\text{Tb}$ 、 $\text{LaOCl}:\text{Tb}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{LaOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{GdOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{GdOCl}:\text{Tb}$ 等）、ツリウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体（ $\text{LaOBr}:\text{Tm}$ 、 $\text{LaOCl}:\text{Tm}$ 等）、硫酸バリウム系蛍光体〔 $\text{BaSO}_4:\text{Pb}$ 、 $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 等〕、2価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属磷酸塩系蛍光体〔 $(\text{Ba}_2\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}_2\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 等〕、2価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体〔 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{BaF}_2\cdot\text{BaCl}\cdot\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{F}_2\cdot\text{BaCl}\cdot\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ 等〕、沃化物系蛍光体（ $\text{CsI}:\text{Na}$ 、 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}:\text{Tl}$ 等）、硫化物系蛍光体〔 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ （ $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ ） $\text{S}:\text{Ag}$ 、（ $\text{Z}$

n, Cd) S : Cu、(Zn, Cd) S : Cu, Al等]、燐酸ハフニウム系蛍光体 (HfP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Cu等)、但し本発明に用いられる蛍光体はこれらに限定されるものではなく、放射線の照射によって可視又は近紫外領域の発光を示す蛍光体であれば使用できる。

#### 【0388】

本発明で用いる蛍光増感紙は、傾斜粒径構造で蛍光体を充填することが好ましい。特に表面保護層側に大粒径の蛍光体粒子を塗布し、支持体側に小粒径の蛍光体粒子を塗布することが好ましく、小粒径のものは0.5～2.0 μmで、大粒径のものは10～30 μmの範囲が好ましい。

#### 【0389】

(片面型熱現像感光材料)

本発明における片面型熱現像感光材料は、特に乳房撮影用X線感光材料として用いるのが好ましい。

本目的に用いられる片面型熱現像感光材料は、得られる画像のコントラストを適切な範囲に設計することが重要である。

#### 【0390】

本発明における熱現像感光材料の特性曲線を求める方法について説明する。乳房撮影においては、通常低圧X線を発するMoターゲット管で露光するが、実質的にGd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Tbからなる蛍光体を用いた増感スクリーンを用いる場合に限り、タングステン・ターゲット管から生じたX線を線源にして距離法によりX線露光量を変化させる方法で特性曲線を求めても実質的に変わらない。

#### 【0391】

具体的に本発明の測定には、三相の電力供給で50KVpで運転されるタングステン・ターゲット管から生じたX線を、厚み3mmのアルミニウム板を透過させたものを用いた。市販のUM-Fineスクリーンと測定する感材を密着させ、富士写真フィルム(株)社製ECMAカセットに装填した。X線管球から順番に、カセット天板、フィルム、スクリーンとなるように配置してX線照射を行った。距離法にてX線露光量を変化させ、logE=0.15の幅でステップ露光した。

#### 【0392】

露光後のフィルムは、定められた条件で熱現像される。その後濃度を測定し、照射線露光量の対数を横軸にし、縦軸に光学濃度を取り特性曲線を得る。コントラストは、カブリ+0.25とカブリ+2.0の濃度点を結ぶ直線の傾き（横軸とのなす角を $\theta$ として、 $\tan \theta$ ）から求められる。

#### 【0393】

次に、感光材料の感度の測定法について説明する。光源としては、用いられるX線増感スクリーンの主発光ピーク波長と同一の波長の単色光が用いられる。このような必要な単色光を得る方法としては干渉フィルターを組合せたフィルター系を用いる方法が利用できる。この方法によれば、干渉フィルターの組合せにも依存するが、通常、必要な露光量を持ち、かつ半値幅が $15 \pm 5 \text{ nm}$ の単色光を容易に得ることができる。

#### 【0394】

予め更正された照度計にて正しく照度が測定されているこの単色光を光源として、ニュートラルフィルターのステップウェッジを通して1秒間、1m離れた感光材料を露光する。熱現像処理後、濃度を測定し、カブリ+濃度0.5が得られる露光量を求めることで感光材料の感度がもとまり、ルクス秒で現すことができる。

#### 【0395】

本発明における乳房撮影用熱現像感光材料の感度は、 $0.01 \text{ ルクス} \cdot \text{秒} \sim 0.07 \text{ ルクス} \cdot \text{秒}$ であることが好ましい。本発明における乳房撮影用熱現像感光材料のコントラストは、 $3.0 \sim 5.0$ であることが好ましい。

#### 【0396】

以下に本発明で用いられる乳房撮影用増感スクリーンに関して、詳しく説明する。本発明の目的である乳房撮影用写真組体のX線増感スクリーンは、胸部診断用などと比べて高解像度を必要とされる。よって一般に市販されている乳房撮影用のX線増感スクリーンはその蛍光体層を着色することによってその解像度を上げている。しかしながらこのような着色はX線入射面に対し奥の蛍光体により吸収されたX線による発光光を有効に取り出すことができない。本発明のX線増感スクリーンは実質的に蛍光体層を着色することなく、さらに十分にX線を吸収できるだけの蛍光体を塗布したうえで、必要な高鮮鋭度を得るスクリーンを提供す



ることが必要である。

#### 【0397】

このようなスクリーンの目標を達成するためにはその蛍光体の粒子サイズが一定サイズ以下であることが好ましい。蛍光体のサイズの測定法方はコールターカウンター法、電子顕微鏡による観察などにより測定することができる。その蛍光体サイズの球相当直径平均は $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下である。従来のような蛍光体層を染色する乳房撮影用スクリーンにおいてはこれは重要ではないが、本発明においては重要である。

#### 【0398】

またこのようなスクリーンにおいて鮮鋭度を上げるためには蛍光体層のバインダーと蛍光体の重量比において、よりバインダーが少ない方が好ましい。バインダー／蛍光体の重量比は $1/50$ 以上 $1/20$ 以下であることが好ましく、さらには $1/50$ 以上 $1/25$ 以下であることが好ましい。

#### 【0399】

バインダーとしては特開平6-75097号公報の第4頁右欄45行目から同5頁左欄10行目に記載の公知の物を使用することが出来るが、軟化温度または融点が $30^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ の熱可塑性エストラマーを単独、あるいは他のバインダーポリマーと共に用いることが好ましい。特に本発明のように鮮鋭度をあげるためにバインダーの少ないスクリーンでは、そのスクリーンの耐久性は悪化するので、これに耐えうるバインダーを選択することは重要である。この解決策としては、十分に柔軟性のあるバインダーを選択することが好ましい。また蛍光体層内に可塑剤等を添加することも好ましく用いられる。熱可塑性エラストマーの例としては、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリブタジエン、エチレン酢酸ビニル、天然ゴム、フッ素ゴム、ポリイソプレン、塩素化ポリエチレン、スチレン-ブタジエンゴム、シリコンゴムなどを挙げることができる。これらのうち、特にポリウレタンが好ましい。また蛍光体層の下塗りのバインダーの選択も重要である。アクリル系バインダーが好ましく用いられる。

## 【0400】

またスクリーンは耐傷性・耐汚染性の許す範囲で、その表面保護層が薄いことも好ましい。その表面保護層の厚みは $2\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

## 【0401】

表面保護層の素材はPET（特に延伸タイプ）、PEN、ナイロン等のフィルムを張り合わせることが出来る。またフッ素系樹脂を溶剤に溶かして塗布することによって表面保護膜を形成することも汚れ防止の観点から好ましく用いられる。好ましいフッ素樹脂の態様については、特開平6-75097号公報の第6頁左欄4行目から同右欄43行目に詳しい。またこの様に溶剤塗布型で表面保護層を形成できる樹脂としては、フッ素樹脂の他にポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などを挙げる事ができる。

## 【0402】

また蛍光体の充填率が十分に高いことも、高感度でかつ高鮮鋭度のスクリーンを得るためには重要である。具体的には蛍光体の体積充填率が60%以上80%以下であることが好ましい。さらに好ましくは65%以上80%以下である。ここで本発明のような微粒子の蛍光体で体積充填率を高く保つためには特開平6-75097号公報の第4頁右欄29行目から同第6頁左欄1行目に記載の蛍光体層を圧縮処理する工程が好ましく用いられる。

## 【0403】

また、本発明に使用される蛍光体は実質的に $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ であることが好ましい。ここで、実質的にとは、蛍光体の主成分が $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ であるという意味であり、その性能を向上させるための数%程度の添加物や、表面を修飾するためのシリカ等は好ましく用いることができる。またGdに代わりに数十%程度以内の割合でY、La、Luを混用することも可能である。

## 【0404】

一般に蛍光体はその密度が重いことがX線を有効に吸収するため好ましい。乳房撮影用に用いられる線源において好ましいX線吸収能をしめすこの様な蛍光体

としては、 $Gd_2O_3:S:Tb$ の他に、 $YTaO_4$  及びそれに発光中心として各種付活剤を加えたもの、 $CaWO_4$ 、 $BaFBr:Eu$ 等が挙げられる。

#### 【0405】

(紫外蛍光スクリーンとの組合せ)

本発明の熱現像感光材料を用いた画像形成方法としては、好ましくは400nm以下に主ピークを持つ蛍光体との組み合わせで画像形成する方法を用いることができる。さらに好ましくは380nm以下に主ピークを持つ蛍光体と組み合わせて画像形成する方法が良い。両面感材、片面感材のいずれでも組立て体として用いることができる。400nm以下に主発光ピークであるスクリーンは特開平6-11804号、WO93/01521号に記載のスクリーンなどが使われるがこれに限られるものではない。紫外線のクロスオーバーカット（両面感光材料）とアンチハレーション（片面感光材料）の技術としては、特開平8-76307号公報に記載の技術を用いることができる。紫外線吸収染料としては、特願2000-320809号に記載の染料は特に好ましい。

#### 【0406】

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から（a）画像形成層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる表面保護層、（b）複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、（c）画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、（d）画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

#### 【0407】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、（a）または（b）の層として設けられる。アンチハレーション層は、（c）または（d）の層として感光材料に設けられる。

#### 【0408】

##### 1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119～0120、特願2000-171

936号に記載されている。

【0409】

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール (PVA) を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン (例えば新田ゼラチン750)、フタル化ゼラチン (例えば新田ゼラチン801) など使用することができる。

【0410】

PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203 (以上、クラレ (株) 製の商品名) などが好ましく挙げられる。

【0411】

保護層 (1層当たり) のポリビニルアルコール塗布量 (支持体  $1\text{ m}^2$  当たり) としては  $0.3 \sim 4.0\text{ g/m}^2$  が好ましく、 $0.3 \sim 2.0\text{ g/m}^2$  がより好ましい。

【0412】

表面保護層 (1層当たり) の全バインダー (水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む) 塗布量 (支持体  $1\text{ m}^2$  当たり) としては  $0.3 \sim 5.0\text{ g/m}^2$  が好ましく、 $0.3 \sim 2.0\text{ g/m}^2$  がより好ましい。

【0413】

2) アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して露光光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

【0414】

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、

その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

#### 【0415】

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

#### 【0416】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m<sup>2</sup>程度である。

#### 【0417】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

#### 【0418】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上低下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

#### 【0419】

##### 3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

#### 【0420】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450 nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、

特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特願平11-276751号などに記載されている。このような着色剤は、通常、 $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

#### 【0 4 2 1】

##### 4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、およびバック層に添加することが好ましい。マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。

マット剤は感光材料  $1 \text{ m}^2$  当たりの塗布量で示した場合、好ましくは  $1 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは  $5 \sim 300 \text{ mg/m}^2$  である。

#### 【0 4 2 2】

また、乳剤面のマット度は、画像部に小さな白抜けが生じ、光漏れが発生するいわゆる星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（J I S）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

#### 【0 4 2 3】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

#### 【0 4 2 4】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

#### 【0 4 2 5】

##### 5) ポリマーラテックス

本発明の表面保護層やバック層にポリマーラテックスを添加することができる。

このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量%）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量%）／スチレン（8.6質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量%）／スチレン（9.0質量%）／ブチルアクリレート（20.0質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.0質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。

#### 【0426】

ポリマーラテックスは、表面保護層、あるいはバック層の全バインダー（水溶性ポリマーおよびラテックスポリマーを含む）の10質量%～90質量%用いるのが好ましく、特に20質量%～80質量%が好ましい。

#### 【0427】

##### 6) 膜面 pH

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 pH が 7.0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 6.6 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。最も好ましい pH 範囲は 4～6.2 の範囲である。

#### 【0428】

膜面 pH の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面 pH の測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号 0123 に記載されている。

#### 【0429】

##### 7) 硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。

硬膜剤の例としては T. H. James 著 "THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION" (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977 年刊) 77 頁から 87 頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-*s*-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書 78 頁など記載の多価金属イオン、米国特許 4,281,060 号、特開平 6-208193 号などのポリイソシアネート類、米国特許 4,791,042 号などのエポキシ化合物類、特開昭 62-89048 号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

#### 【0430】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する 180 分前から直前、好ましくは 60 分前から 10 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

#### 【0431】

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や N. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow 著、高橋幸司訳 "液体混合技術" (日刊工業新聞社刊、1989 年) の第 8 章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

#### 【0432】

##### 8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平 11-65021 号段落番号 0132 に記載されている。



本発明ではフッ素系界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の好ましい具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載されている化合物が挙げられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては、特願2000-206560号記載のフッ素系界面活性剤の使用が特に好ましい。

#### 【0433】

##### 9) 帯電防止剤

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含む帯電防止層を有しても良い。帯電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帯電防止層については、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

#### 【0434】

##### 10) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

#### 【0435】

紫外発光スクリーンと組合せて用いられる熱現感光材料の支持体としては、PENを好ましく用いることができる。ただしこれに限定されるものではない。PENとしてはポリエチレン-2,6-ナフタレートが好ましい。本発明にいうポリエチレン-2,6-ナフタレートとは、その繰返し構造単位が実質的にエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート単位から構成されるものであればよく、共重合されないポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートのみならず繰返し構造単位の数の10%以下、好ましくは5%以下が他の成分で変性されたような共重合体、及び他のポリマーとの混合物、組成物を含むものである。

。

## 【0436】

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートはナフタリン-2, 6-ジカルボン酸、またはその機能的誘導体、およびエチレングリコールまたはその機能的誘導体とを触媒の存在下で適当な反応条件の下に結合せしめることによって合成されるが、本発明にいうポリエチレン-2, 6-ナフタレートには、このポリエチレン-2, 6-ナフタレートの重合完結前に適当な1種又は2種以上の第三成分（変性剤）を添加し共重合または混合ポリエステルとしたものであってもよい。適当な第三成分としては、2価のエステル形成官能基を有する化合物、例えばシュウ酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、コハク酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等のジカルボン酸、またはその低級アルキルエステル、p-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸の如きオキシカルボン酸、またはその低級アルキルエステル、あるいはプロピレングリコール、トリメチレングリコールの如き2価アルコール類等の化合物があげられる。ポリエチレン-2, 6-ナフタレートまたはその変性重合体は、例えば安息香酸、ベンゾイル安息香酸、ベンジルオキシ安息香酸、メトキシポリアルキレングリコールなどの1官能性化合物によって末端の水酸基および／またはカルボキシル基を封鎖したものであってもよく、あるいは、例えば極く少量のグリセリン、ペンタエリスリトールの如き3官能、4官能エステル形成化合物で実質的に線状の共重合体を得られる範囲内で変性されたものでもよい。」

## 【0437】

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。

具体的な支持体の例は、特開平11-65021同号段落番号0134に記載されている。

## 【0438】

支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のステレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

## 【0439】

## 1 1) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平11-65021号段落番号0133の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

## 【 0 4 4 0 】

## 1 2) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著”LIQUID FILM COATING” (CHAPMAN & HALL社刊、1997年) 399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。

## 【 0 4 4 1 】

スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

## 【 0 4 4 2 】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。

本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度  $0.1 \text{ S}^{-1}$  における粘度は  $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下が好ましく、さらに好ましくは  $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $20,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下である。

また、剪断速度  $1000 \text{ S}^{-1}$  においては  $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以

下が好ましく、さらに好ましくは  $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下である。

#### 【0443】

##### 13) 包装材料

本発明の熱現像感光材料は、使用される前の保存時に写真性能の変質を防ぐため、あるいはロール状態の製品形態の場合にはカールしたり巻き癖が付くのを防ぐために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で密閉包装するのが好ましい。酸素透過率は、 $25^\circ\text{C}$  で  $50 \text{ ml} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $10 \text{ ml} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下であり、さらに好ましくは  $1.0 \text{ ml} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下である。水分透過率は、 $10 \text{ g} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $5 \text{ g} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下であり、さらに好ましくは  $1 \text{ g} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下である。酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、例えば特開平8-254793号、特開2000-206653号に記載されているものを利用することができる。

#### 【0444】

##### 14) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338

099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

#### 【 0 4 4 5 】

##### 1 5) カラー画像形成

多色カラー熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

多色カラー熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

#### 【 0 4 4 6 】

### 3. 画像形成方法

#### 3-1. 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、従来はその感度が低くて問題であった。しかし、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記録できることがわかった。このような強い光で短時間に書き込むことによって目標の感度を達成することができる。

#### 【 0 4 4 7 】

特に最高濃度 ( $D_{max}$ ) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は  $0.1 \text{ W/mm}^2 \sim 100 \text{ W/mm}^2$  である。より好ましくは  $0.5 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$  であり、最も好ましくは  $1 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$  である。

#### 【 0 4 4 8 】

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Ne}$ ,  $\text{He-Cd}$ )、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。ま

た、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸収ピーク波長に対応して決まるが、赤～赤外発光のHe-Neレーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光のAr<sup>+</sup>, He-Ne, He-Cdレーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Hermonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。レーザー光のピーク波長は、青色の300nm～500nm、好ましくは400nm～500nm、赤～近赤外の600nm～900nm、好ましくは620nm～850nmである。

#### 【0449】

レーザー光は、高周波重量などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

#### 【0450】

### 3-2. 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。

現像時間としては1～60秒が好ましく、5～30秒がさらに好ましく、5～20秒が特に好ましい。

#### 【0451】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を

行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。

#### 【0452】

このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

#### 【0453】

### 3-3. システム

露光部および熱現像部を備えた医療用レーザーイメージャーとして富士メディカルドライイメージャーFM-DPLを挙げることができる。該システムは、Fuji Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術を利用することができる。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカル（株）が提案した「AD network」の中のレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

#### 【0454】

### 4. 本発明の用途

本発明の高ヨウ化銀写真乳剤を用いた熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

#### 【0455】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0456】

### 実施例1.

#### 1. PET支持体の作成、および下塗り

##### 1-1. 製膜

## 【0457】

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度  $IV = 0.6$ 、6 (フェノール/テトラクロルエタン = 6/4 (重量比) 中 25℃ で測定) の PET を得た。これをペレット化した後 130℃ で 4 時間乾燥した。その後 T 型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が 175  $\mu\text{m}$  になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

## 【0458】

これを、周速の異なるロールを用い 3.3 倍に縦延伸、ついでテンターで 4.5 倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃ であった。この後、240℃ で 20 秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に 4% 緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4 kg/cm<sup>2</sup> で巻き取り、厚み 175  $\mu\text{m}$  のロールを得た。

## 【0459】

## 1-2. 表面コロナ処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機 6 KVA モデルを用い、支持体の両面を室温下において 20 m/分 で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には 0.375 kV · A · 分/m<sup>2</sup> の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は 9.6 kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは 1.6 mm であった。

## 【0460】

## 1-3. 下塗り

## 1) 下塗層塗布液の作成

## 処方① (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製 ペスレジン A-520 (30 質量% 溶液)	59 g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数 = 8.5) 10 質量% 溶液	5.4 g
綜研化学(株)製 MP-1000 (ポリマー微粒子、平均粒径 0.4 $\mu\text{m}$ )	0.91 g
蒸留水	935 ml

## 【0461】



## 処方② (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス	158 g
(固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)	
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-S-トリアジンナトリウム塩 (8質量%水溶液)	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【0462】

## 処方③ (バック面側第2層用)

SnO <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9/1質量比、平均粒径0.038 $\mu$ m、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン(10質量%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
NaOH(1質量%)	6ml
プロキセル (ICI社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0463】

## 2) 下塗り

上記厚さ175 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m<sup>2</sup>(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0464】

## 2. 塗布用材料の準備

## 1) ハロゲン化銀乳剤

(ハロゲン化銀乳剤Aの調製)

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.3gとヨウ化カリウム0.8gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム44.2gとヨウ化カリウム2.2gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

## 【0465】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり $2.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。その後、分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で3:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として $1.2 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後にN,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $4.8 \times 10^{-3}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶

液で銀 1 モルに対して  $5.4 \times 10^{-3}$  モルおよび 1 - (3 - メチルウレイドフェニル) - 5 - メルカプトテトラゾールナトリウム塩を水溶液で銀 1 モルに対して  $8.5 \times 10^{-3}$  モル添加して、ハロゲン化銀乳剤 A を作成した。

#### 【0466】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、(100) 面比率が 80% の立方体であり、平均球相当径  $0.042 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 20% のヨウドを均一に 3.5 モル% 含むヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

#### 【0467】

(ハロゲン化銀乳剤 B の調製)

ハロゲン化銀乳剤 A の調製において、ヨウ化カリウムを除いて、その他は同様にしてハロゲン化銀乳剤 B を調製した。調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、(100) 面比率が 85% の立方体であり、平均球相当径  $0.07 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 15% の臭化銀粒子であった。

#### 【0468】

(ハロゲン化銀乳剤 C の調製)

蒸留水 1420 ml に 1 質量% ヨウ化カリウム溶液 4.3 ml を加え、さら 0.5 mol/L 濃度の硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 36.7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、35℃ に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を 195.6 ml に希釈した溶液 A とヨウ化カリウム 21.8 g を蒸留水にて容量 219 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 9 分間かけて全量添加した。その後、3.5 質量% の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 10 質量% 水溶液を 10.8 ml 添加した。さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C とヨウ化カリウム 60 g を蒸留水にて容量 600 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 120 分間かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 8.1 に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。

#### 【0469】

銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-4}$  モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩

を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり  $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

#### 【0470】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して  $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり  $2.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。その後、N,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり  $4.8 \times 10^{-3}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して  $5.4 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤Cを作成した。

#### 【0471】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、(001)、{100}、{101}面を有する14面体であり、その $\gamma$ 相の比率は30%であった。また、平均球相当径  $0.30 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。

#### 【0472】

(ハロゲン化銀乳剤Dの調製)

蒸留水1421mlに1質量%ヨウ化カリウム溶液4.3mlを加え、さらに0.5mol/L硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン36.5g、2,2'-(エチレンジチオ)ジエタノールの5質量%メタノール溶液160mlを添加した溶液を、ステンレス製反応壺中で攪拌しながら75℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え218mlに希釈した溶液Aとヨウ化カリウム36.6gを蒸留水にて366mlに希釈した溶液Bを、溶液Aは一定

流量で38分かけて全量添加し、溶液BはpAgを10.2に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて508.2mlに希釈した溶液Cとヨウ化カリウム63.9gを蒸留水にて639mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で63分かけて全量添加し、溶液DはpAgを10.2に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg11.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

#### 【0473】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり $2.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。その後、分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で3:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として $1.2 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後にN,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $4.8 \times 10^{-3}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $5.4 \times 10^{-3}$ モルおよび1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩を水溶液で銀1モルに対して $8.5 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤Dを作成した。

#### 【0474】

ハロゲン化銀乳剤Dは、純ヨウ化銀乳剤であり、平均投影面積直径 $1.369 \mu\text{m}$ 、平均投影面積直径の変動係数19.7%、平均厚み $0.130 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比1

1. 1の平板状粒子が全投影面積の80%以上を占めていた。球相当直径は $0.707\mu\text{m}$ であった。X線粉末回折分析による解析の結果、ヨウ化銀の90%以上が $\gamma$ 相で存在していた。

ハロゲン化銀乳剤D粒子の電子顕微鏡を図1に示した。シャドーイング角度 $15^\circ$ で撮影したものである。図中の球形粒子は標品に用いたラテックス粒子であり、その粒子サイズは $0.5\mu\text{m}$ である。

【0475】

(ハロゲン化銀乳剤E、Fの調製)

ハロゲン化銀乳剤Dの調製と同様にして、2,2'-(エチレンジチオ)ジエタノールの5質量%メタノール溶液の添加量、粒子形成時の温度、溶液Aの添加時間を適宜変更して、下記の表1に示すハロゲン化銀乳剤E、Fを調製した。

【0476】

【表1】

	平均投影面積直径( $\mu\text{m}$ )	平均投影面積直径の変動係数(%)	平均粒子厚み( $\mu\text{m}$ )	平均アスペクト比	平均球相当直径( $\mu\text{m}$ )
乳剤D	1.369	19.7	0.130	11.1	0.707
乳剤E	1.140	19.7	0.112	10.6	0.592
乳剤F	0.907	20.3	0.107	9.0	0.417

【0477】

2) 脂肪酸銀分散物Aの調製

<再結晶ベヘン酸の調製>

ヘンケル社製ベヘン酸(製品名Edenor C22-85R)100Kgを、1200Kgのイソプロピルアルコールにまぜ、 $50^\circ\text{C}$ で溶解し、 $10\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、 $30^\circ\text{C}$ まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、 $3^\circ\text{C}/\text{時間}$ にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100Kgのイソプロピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化してGC-FID測定をしたところ、ベヘン酸含有率は96モル%、それ以外にリグノセリン酸が2モル%、アラキジン酸が2モル%、エルカ酸0.001モル%含まれていた。

【0478】

### ＜脂肪酸銀分散物の調製＞

再結晶ベヘン酸88Kg、蒸留水422L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、*t*-ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Bを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L (pH4.0) を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lの *t*-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

#### 【0479】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30 $\mu$ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

#### 【0480】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.21\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.4\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比2.1、球相当径の変動係数11%の結晶であった。(a,b,cは本文の規定)

#### 【0481】

乾燥固形分260Kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品

名：PVA-217) 19.3Kgおよび水を添加し、全体量を1000Kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

#### 【0482】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を1150kg/cm<sup>2</sup>に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

#### 【0483】

##### 3) 還元剤分散物の調製

##### (還元剤-1分散物の調製)

還元剤-1 (2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)) 10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を60℃で5時間加熱処理し、還元剤-1分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.40μm、最大粒子径1.4μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0484】

##### (還元剤-2分散物の調製)

還元剤-2 (6,6'-ジ-tert-ブチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ブチリデンジフェノール) 10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填し



た横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加熱処理し、還元剤—2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.50\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.6\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0485】

##### 4) 水素結合性化合物—1分散物の調製

水素結合性化合物—1(トリ(4-tert-ブチルフェニル)ホスフィンオキシド)10Kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて4時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加温し、水素結合性化合物—1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径 $0.45\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0486】

##### 5) 現像促進剤—1分散物の調製

現像促進剤—1を10Kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液20Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤—1分散物を得た。こ

うして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径 $0.48\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

現像促進剤-2 および色調調整剤-1 の固体分散物についても現像促進剤-1 と同様の方法により分散し、それぞれ20質量%、15質量%の分散液を得た。

#### 【0487】

##### 6) 有機ポリハロゲン化合物分散物調製

(有機ポリハロゲン化合物分散物 a の調製)

有機ポリハロゲン化合物-1 を10kgと変性ポリビニルアルコールMP203の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミルUVM-2にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物 (a) を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0488】

(有機ポリハロゲン化合物分散物 b の調製)

有機ポリハロゲン化合物-2 を10kgと変性ポリビニルアルコールMP203の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水8kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミルUVM-2にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を $40^{\circ}\text{C}$ で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン

化合物粒子はメジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【 0 4 8 9 】

##### 7) ヨウ化銀錯形成剤の調製

(化合物No.F-440)

8kgの変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgと化合物No.F-440の70質量%水溶液14.28kgを添加し、化合物No.F-440の5質量%溶液を調製した。

(その他のヨウ化銀錯形成剤の分散物の調製)

表1に示すヨウ化銀錯形成剤を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス(株)製)にて8時間分散した後、ベッセルより取出し、水で希釈して化合物濃度5質量%の分散物を得た。化合物粒子は平均粒径 $0.40\mu\text{m}$ であった。

#### 【 0 4 9 0 】

##### 8) SBRラテックス液の調製

$T_g = 23^\circ\text{C}$ のSBRラテックスは以下により調整した。

重合開始剤として過硫酸アンモニウム、乳化剤としてアニオン界面活性剤を使用し、スチレン70.5質量部、ブタジエン26.5質量部およびアクリル酸3質量部を乳化重合させた後、 $80^\circ\text{C}$ で8時間エージングを行った。その後 $40^\circ\text{C}$ まで冷却し、アンモニア水によりpH7.0とし、さらに三洋化成(株)製サンデットBLを0.22%になるように添加した。次に5%水酸化ナトリウム水溶液を添加しpH8.3とし、さらにアンモニア水によりpH8.4になるように調整した。このとき使用した $\text{Na}^+$ イオンと $\text{NH}_4^+$ イオンのモル比は1:2.3であった。さらに、この液1kg対してベンゾイソチアゾリンノンナトリウム塩7%水溶液を0.15ml添加しSBRラテックス液を調製した。

## 【0491】

(SBRラテックス: -St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス)

T<sub>g</sub> = 23℃ 平均粒径 0.1 μm、濃度 43質量%、25℃ 60%RHにおける平衡含水率 0.6質量%、イオン伝導度 4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(43質量%)を25℃にて測定)、pH 8.4。

## 【0492】

9)メルカプト化合物の調製)

(メルカプト化合物-1水溶液の調製)

メルカプト化合物-1 (1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩) 7gを水993gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

## 【0493】

(メルカプト化合物-2水溶液の調製)

メルカプト化合物-2 (1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩) 20gを水980gに溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

## 【0494】

## 3. 塗布液の調製

## 1) 画像形成層の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 A 1000g、水 220ml、有機ポリハロゲン化合物分散物 (a) 6.3g、有機ポリハロゲン化合物分散物 (b) 20.7g、SBRラテックス (T<sub>g</sub>: 23℃) 液 1082g、還元剤-1分散物 75g、還元剤-2分散物 75g、水素結合性化合物-1分散物 106g、現像促進剤-1分散物 4.8g、メルカプト化合物-1水溶液 9ml、メルカプト化合物-2水溶液 27mlを順次添加し、ヨウ化銀錯形成剤(表1に示す)を添加した後、塗布直前にハロゲン化銀乳剤(表1に示す)を銀量で脂肪酸銀1モル当たり 0.25モル添加し、よく混合して、そのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

## 【0495】

## 2) 中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコール PVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液 772g、顔料-

1 分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOTの5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、10ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で65[mPa・s]であった。

#### 【0496】

##### 3) 表面保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOTの5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で20[mPa・s]であった。

#### 【0497】

##### 4) 表面保護層第2層塗布液の調製

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤(F-1)の5質量%溶液を3.2ml、フッ素系界面活性剤(F-2)の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOTの5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.5μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチ

アズリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層第2層塗布液とし、 $8.3\text{ml/m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター,60rpm) で  $19 [\text{mPa} \cdot \text{s}]$ であった。

【0498】

#### 4. 塗布

画像形成層、中間層、表面保護層第1層、および表面保護層第2層をこの順で同時重層により塗布した。画像形成層の塗布銀量は脂肪酸銀とハロゲン化銀の合計で $1.65\text{g/m}^2$ であった。

【0499】

#### 5. 性能評価

##### 1) 準備

得られた試料は半切サイズに切断し、 $25^\circ\text{C}$   $50\%$  RHの環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した。

(包装材料)

PET  $10\mu\text{m}$  / PE  $12\mu\text{m}$  / アルミ箔  $9\mu\text{m}$  / Ny  $15\mu\text{m}$  / カーボン3%を含むポリエチレン  $50\mu\text{m}$ 、酸素透過率： $0.02\text{ml/atm} \cdot \text{m}^2 \cdot 25^\circ\text{C} \cdot \text{day}$ 、水分透過率： $0.10\text{g/atm} \cdot \text{m}^2 \cdot 25^\circ\text{C} \cdot \text{day}$ 。

【0500】

##### 2) 評価条件

(膜の透過濃度の測定)

各未露光試料の熱現像処理前と熱現像後の紫外可視域透過濃度を分光吸収スペクトルを測定した。

熱現像条件：富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLの熱現像部を用いて、 $112^\circ\text{C}$ — $119^\circ\text{C}$ — $121^\circ\text{C}$ — $121^\circ\text{C}$ に設定した4枚のパネルヒーターで、合計24秒熱現像した。

測定装置：日立製作所(株) U-4100分光光度計。

測定した結果を図 2 に示した。図中、実線は熱現像処理前の吸収スペクトルであり、点線は熱現像後の吸収スペクトルである。

#### 【0501】

(電子顕微鏡による膜中のハロゲン化銀粒子の観察)

各試料の熱現像前後の膜の超薄切片を透過型電子顕微鏡で撮影した。

撮影条件：試料をダイヤモンドナイフで切削することにより、約厚み $0.1\mu\text{m}$ の切片を作成して、観察した。

図 3 に試料 No. 10 について熱現像前の写真 (A) と熱現像後の写真 (B) を示した。

#### 【0502】

### 3) 試料の評価

得られた結果を表 2 に示した。

図 2 より、熱現像前の試料には $423\text{nm}$ 付近に特徴的な極大吸収が観察された。これは、高ヨウ化銀相に起因する遷移吸収からくるものである。これに対して、熱現像後の試料では、この遷移吸収がいずれにおいても $1/2$ 以下に減少、ないしは消失した。膜の濁りも無くなり、クリアーな透明な膜になった。

図 3 より、熱現像前の試料 A には平板状ハロゲン化銀粒子が面に配向することによる平板の断面が棒状に観察されるが、熱現像後の試料 B では、この粒子が消失している様子がわかる。

#### 【0503】

【表 2】

試料No	ハロゲン化銀乳剤		ヨウ化銀錯形成剤		吸収スペクトル (遷移吸収の変化)	切片の電子顕微鏡写真 (ハロゲン化銀粒子の観察)	備考
	乳剤No	形状、サイズ	化合物No	添加量			
1	A(AgBrI3.5)	立方体	—	—	変化しない	残存	比較例
2	"	"	F-440	8モル%	変化しない	残存	比較例
3	B(AgBr)	"	—	—	変化しない	残存	比較例
4	"	"	F-440	8モル%	変化しない	残存	比較例
5	C	14面体	—	—	変化しない	残存	比較例
6	"	"	F-440	8モル%	消滅	消滅	本発明
7	"	"	F-431	"	消滅	消滅	本発明
8	"	"	F-443	"	消滅	消滅	本発明
9	"	"	F-444	"	消滅	消滅	本発明
10	D	平板状	F-440	"	消滅	消滅	本発明
11	E	"	"	"	消滅	消滅	本発明
12	F	"	"	"	消滅	消滅	本発明

ヨウ化銀錯形成剤の添加量は、ペヘン酸銀 1 モル当たりの添加量である。

## 【0504】

本発明の高ヨウド含有率のハロゲン化銀乳剤にヨウ化銀錯形成剤を添加することによって、熱現像すると膜の透過濃度が減少した。透過型電子顕微鏡での観察の結果、本発明の試料では、熱現像後はハロゲン化銀粒子は消失していた。

臭化銀、あるいはヨウド含有率が3.5モル%程度の低ヨウド含有率のハロゲン化銀粒子を用いた場合にはヨウ化銀錯形成剤を用いても粒子の消失はなく透過濃度もほとんど減少しなかった。高ヨウ化銀粒子とヨウ化銀錯形成剤の組合せによって初めて本発明の効果が得られることが明らかである。

## 【0505】

## 実施例 2

## 1. バック層

## 1) バック層塗布液の調製

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) の調製)

塩基プレカーサー化合物-1を64g、デモールN(商品名、花王(株))10g、ジフェニルスルホン28g、および蒸留水220mlを加えて混合し、混合液を1/4Gサンドグラインダーミル(アイメックス(株)製)にてビーズ分散し、平均粒子径0.2 $\mu$ mの塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散物(a)を得た。

## 【0506】



## (染料固体微粒子分散液 (a) の調製)

シアニン染料化合物-1を9.6 g、p-ドデシルスルホン酸ナトリウム5.8 g、および蒸留水305 mlを混合して、混合液を1/4 Gサンドグラインダーミル (アイメックス (株) 製) にてビーズ分散し、平均粒子径0.2  $\mu\text{m}$ の染料微粒子分散物 (a) を得た。

## 【0507】

## (ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン17 g、ポリアクリルアミド9.6 g、上記の塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) 70 g、上記の染料固体微粒子分散液 (a) を56 g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ8  $\mu\text{m}$ 、粒径標準偏差0.4) 1.5 g、ベンゾイソチアゾリノン0.03 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2 g、青色染料化合物-1を0.2 g、紫外光吸収剤-1を4.2 g、および水844 mlを混合して、ハレーション防止層塗布液を調製した。

## 【0508】

## (バック面保護層塗布液の調製)

容器を40℃に保温し、ゼラチン50 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2 g、N、N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) 2.4 g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1 g、ベンゾイソチアゾリノン30 mg、フッ素系界面活性剤 (F-1) 37 mg、フッ素系界面活性剤 (F-2) 0.15 g、フッ素系界面活性剤 (F-3) 64 mg、フッ素系界面活性剤 (F-4) 32 mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体 (共重合重量比5/95) 8.8 g、エアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製) 0.6 g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8 g、水を950 ml 混合してバック面保護層塗布液とした。

## 【0509】

## 2) バック層の塗布

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の塗布量が0.04  $\text{g}/\text{m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7  $\text{g}/\text{m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を

作成した。

【0510】

2. 画像形成層、中間層、および表面保護層

2-1. 材料の準備

1) 感光性ハロゲン化銀乳剤G～Kの調製

1実施例1の乳剤Dと同様にして、但し、2,2'-(エチレンジチオ)ジエタノールの5質量%メタノール溶液の添加量、粒子形成時の温度、溶液Aの添加時間を適宜変更して、表3に示すような平均粒子サイズの異なる平板状乳剤粒子G～Kを調製した。乳剤粒子GとHは比較例である。

【0511】

2) 感光性ハロゲン化銀乳剤L～Nの調製

また、比較のために、下記に示すように、臭化銀の平板状乳剤L～Nを作成した。

【0512】

(臭化銀の平板状乳剤Lの調製)

(粒子形成)

KBr 0.8 g、および平均分子量20000の酸化処理ゼラチン3.2 gを含む水溶液117.8 mlを35℃に保ち、攪拌した。硝酸銀1.6 g、KBr 1.16 g、平均分子量20000の酸化処理ゼラチン1.1 gのそれぞれの水溶液をトリプルジェット法で45秒間に渡り添加した。硝酸銀の濃度は0.3モル/Lであった。その後、20分かけて76℃に昇温し、平均分子量100000のコハク化ゼラチン26 gを添加した。硝酸銀209 g水溶液とKBr水溶液をpAg8.0に保ちながらコントロールダブルジェット法で流量加速しながら75分間に渡って添加した。平均分子量100000のゼラチンを加えた後、常法に従って脱塩した。その後、平均分子量100000のゼラチンを加えて分散し、40℃でpH5.8、pAg8.0に調整した。得られた乳剤は、乳剤1kg当たり、銀を1モル、ゼラチンを40 g含有し、ハロゲン化銀粒子は、平均投影面積直径0.97  $\mu$ m、投影面積直径の変動係数19.1%、平均厚み0.12  $\mu$ m、平均アスペクト比8.1の平板粒子であった。

【0513】

## (化学増感)

以上のように調製したそれぞれの乳剤を攪拌しながら56℃に保った状態で化学増感を施した。まず、下記のチオスルホン酸化合物-1をハロゲン化銀1モル当たり  $10^{-4}$ モル添加し、次に0.03  $\mu$ mのAgI粒子を全銀量に対して0.15モル%添加した。3分後に二酸化チオ尿素を  $1 \times 10^{-6}$ モル/Agモル添加し、22分間そのまま保持して還元増感を施した。次に、4-ヒドロキシ-6-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンをハロゲン化銀1モル当たり  $3 \times 10^{-4}$ モル相当を添加し、増感色素IV-1の分散物を増感色素IV-1の量としてハロゲン化銀1モル当たり  $1 \times 10^{-3}$ モル相当、および下記増感色素-1、2をそれぞれハロゲン化銀1モル当たり  $1 \times 10^{-4}$ モル相当を添加し、さらに塩化カルシウムを添加した。

## 【0514】

引き続き、チオ硫酸ナトリウムをハロゲン化銀1モル当たり  $6 \times 10^{-6}$ モル相当と背レン化合物-1をハロゲン化銀1モル当たり  $4 \times 10^{-6}$ モル相当を加えた後、塩化金酸をハロゲン化銀1モル当たり  $2 \times 10^{-3}$ モル相当添加した。さらに核酸(山陽国策パルプ社製、商品名RNA-F)をハロゲン化銀1モル当たり67mg相当を添加した。40分後に水溶性メルカプト化合物-1をハロゲン化銀1モル当たり  $1 \times 10^{-4}$ モル相当添加し、35℃に冷却した。こうして、乳剤Lの化学増感を終了した。

## 【0515】

(臭化銀の平板状乳剤M, Nの調製)

乳剤Lと同様にして、但し、コントロールダブルジェットの時のpAg、核形成と粒子成長の温度を調整して、乳剤MとNを調製した。化学増感剤の量はそれぞれの粒子に最適な量に調節した。

## 【0516】

【表 3】

乳剤No	ハロゲン 組成	平均投影 面積直径 ( $\mu\text{m}$ )	平均投影 面積直径 の変動係 数(%)	平均粒子 厚み( $\mu\text{m}$ )	平均アス ペクト比	平均球相 当径( $\mu\text{m}$ )	備考
G	AgI	0.037	8.2	0.031	1.2	0.04	比較例
H	AgI	0.330	13.5	0.094	3.5	0.25	比較例
I	AgI	0.960	19.5	0.120	8.0	0.55	本発明
J	AgI	1.650	19.8	0.103	16.0	0.75	本発明
K	AgI	2.580	23.1	0.086	30.0	0.95	本発明
L	AgBr	0.970	19.1	0.120	8.1	0.55	比較例
M	AgBr	1.670	19.5	0.104	16.0	0.76	比較例
N	AgBr	2.620	22.1	0.087	30.0	0.96	比較例

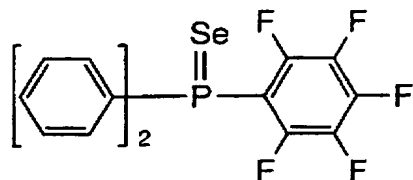
【0517】

## 【化57】

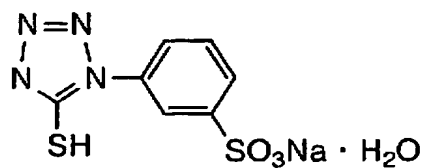
## チオスルホン酸化合物-1



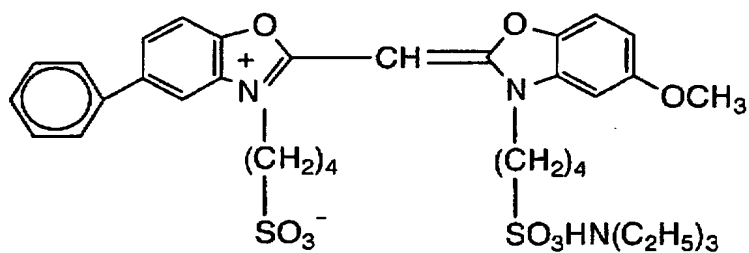
## セレン化合物-1



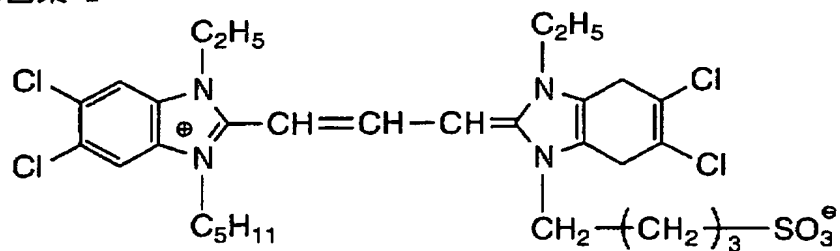
## 水溶性メルカプト化合物-1



## 増感色素-1



## 増感色素-2



## 【0518】

(塗布液調製用ハロゲン化銀乳剤の調製)

上記ハロゲン化銀分散物を40℃にて溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり  $7 \times 10^{-3}$ モル添加した。さらに塗布液用混

合乳剤 1 kg あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水し、塗布液用混合乳剤 1 kg あたり 0.34 g となるように 1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩を添加した。

さらに「1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物」として、化合物2と20と26をそれぞれハロゲン化銀の銀1モル当たり  $2 \times 10^{-3}$  モルになる量を添加した。

また吸着基と還元基を有する化合物として、化合物(19)と(49)と(71)をそれぞれハロゲン化銀1モルあたり  $8 \times 10^{-3}$  モルになる量を添加した。

#### 【0519】

##### 2) 顔料-1分散物の調製

C.I. Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散した後、ベッセルより取出し、水で希釈して顔料濃度5質量%の顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21 \mu\text{m}$ であった。

#### 【0520】

##### 3) 塗布液の調製

(画像形成層の塗布液の調製)

上記の脂肪酸銀分散物A 1000g、水104ml、顔料-1分散物35g、有機ポリハロゲン化合分散物aを6.3g、有機ポリハロゲン化合物分散物bを20.7g、SBRラテックス(Tg:17°C)液1060g、還元剤-1分散物を75g、還元剤-2分散物を75g、水素結合性化合物-1分散物106g、現像促進剤-1分散物4.8g、メルカプト化合物-1水溶液9ml、メルカプト化合物-2水溶液27mlを順次添加し、メルカプト化合物-1溶液9g、ヨウ化銀錯形成剤(表4に示す)を添加した後、塗布直前にハロゲン化銀塗布液(表4に示す)を銀量で脂肪酸銀1モル当たり0.25モルになる量を添加し(但し、試料2-9は0.125モル、試料2-11は0.5モル)、よく混合しそのままコーティングダイへ塗布銀量が脂肪酸銀とハロゲン化銀の合計で $1.65\text{g}/\text{m}^2$ になるように送液した。

## 【0521】

中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層は実施例1と同一の層を用いた。

## 【0522】

2-2. 熱現像感光材料2-1～2-25の作成

## 【0523】

バック面と反対の面に、順に、画像形成層、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。このとき、画像形成層と中間層の塗布液は35℃に、表面保護層第1層は36℃に、表面保護層第2層は37℃に温度調整した。

## 【0524】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10～0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥させた。このようにして塗布試料21から27を得た。

乾燥後、25℃で湿度40～60%RHで調湿した後、膜面を70～90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

## 【0525】

## 3. 写真性能の評価

(準備)

得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%RHの環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した。

(包装材料)

PET 10  $\mu$ m / PE 12  $\mu$ m / アルミ箔 9  $\mu$ m / Ny 15  $\mu$ m / カーボン 3 %を含むポリエチレン 50  $\mu$ m、酸素透過率: 0.02ml/atm $\cdot$ m<sup>2</sup> $\cdot$ 25℃ $\cdot$ day、水

分透過率：0.10g/atm・m<sup>2</sup>・25℃・day。

### 【0526】

上記の感光材料を以下のように評価を行った。

(感光材料の露光)

感光材料は以下の様にして露光処理を行った。

富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを改造して露光・現像処理を行った。露光は日亜化学工業（株）のNLHV3000E半導体レーザー（発振波長405nm）を装着し、ビーム径を100μm×100μmに絞って感材を照射した。レーザーの露光量を段階的に変化させて露光を行った。現像は、FM-DPLの熱現像部を用いて、112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパネルヒーターで、合計24秒であった。

### 【0527】

(試料の評価) 得られた画像をMacbeth濃度計で濃度測定し露光量の対数に対する濃度の特性曲線を作成した。

感度：カブリ+1.0の黒化濃度を与える露光量の逆数で感度を表し、試料No.2-13の感度を100としてそれに対する相対値で示した。値が大きいほど感度が高いことを示す。

Dmin：非画像部の濃度をマクベス濃度計により測定した。

熱現像する前の濃度についても測定を行った。

### 【0528】

ヘイズ度の評価：

ヘイズとは感光材料に入射した光線が拡散する度合いを表し、拡散透過光量と全透過光量の比率を百分率で示す。ヘイズの測定は、NIPPON DENSHOKU（株）製のヘイズ測定装置Model 1001DPを用いた。

### 【0529】

画像保存性（プリントアウト）の評価：

試料2-1～2-26を熱現像して得られた画像サンプルを、40℃、相対湿度50%の環境下で、8500ルクスの蛍光灯下に3日間曝光した後、未露光の部分の光学濃度を測定した。このときの光学濃度をDmin<sub>2</sub>とし、蛍光灯下に曝す前



の  $D_{min1}$  との差 ( $\Delta D_{min}$ ) を算出した。

$$\Delta D_{min} = D_{min2} - D_{min1}$$

【0530】

【表4】

試料No	乳剤No	添加量	沃化銀錯形成剤		膜のヘイズ度		写真性		画像保存性	備考
	乳剤No		化合物No	添加量	熱現像前	熱現像後	$D_{min}$ (熱現像前)	感度		
2-1	G	0.25	—	—	28.6	22.5	0.18	像なし	0.05	比較例
2-2	H	0.25	—	—	42.5	36.6	0.22	像なし	0.07	"
2-3	I	0.25	—	—	50.5	45.6	0.24	像なし	0.08	"
2-4	J	0.25	—	—	52.4	46.1	0.26	像なし	0.10	"
2-5	K	0.25	—	—	58.5	52.6	0.27	像なし	0.11	"
2-6	L	0.25	—	—	50.2	44.3	0.25	像なし	0.52	"
2-7	M	0.25	—	—	53.5	47.5	0.28	像なし	0.63	"
2-8	N	0.25	—	—	57.2	51.2	0.28	像なし	0.88	"
2-9	G	0.125	F-444	8モル%	28.6	22.5	0.18	0.03	0.00	"
2-10	"	0.25	"	8モル%	28.8	22.6	0.18	0.03	0.00	"
2-11	"	0.5	"	8モル%	29.2	23.0	0.18	0.04	0.00	"
2-12	H	0.25	"	8モル%	42.5	23.2	0.17	9	0.01	"
2-13	I	0.25	"	8モル%	50.5	24.1	0.18	100	0.02	本発明
2-14	J	0.25	"	8モル%	52.4	24.2	0.18	253	0.02	"
2-15	K	0.25	"	8モル%	58.5	23.8	0.28	515	0.02	"
2-16	L	0.25	"	8モル%	50.2	44.3	0.31	120	1.08	比較例
2-17	M	0.25	"	8モル%	53.5	47.5	0.31	317	1.22	"
2-18	N	0.25	"	8モル%	57.2	51.2	0.20	638	1.52	"
2-19	G	0.25	F-431	9.5モル%	28.6	23.2	0.17	0.03	0.00	"
2-20	H	0.25	"	9.5モル%	42.5	24.1	0.18	7.7	0.01	"
2-21	I	0.25	"	9.5モル%	50.5	24.4	0.18	85	0.02	本発明
2-22	J	0.25	"	9.5モル%	52.4	24.2	0.19	215	0.02	"
2-23	K	0.25	"	9.5モル%	58.5	23.2	0.17	438	0.02	"
2-24	L	0.25	"	9.5モル%	50.2	44.3	0.30	102	1.21	比較例
2-25	M	0.25	"	9.5モル%	53.5	47.5	0.33	269	1.42	"
2-26	N	0.25	"	9.5モル%	57.2	51.2	0.33	542	1.68	"

【0531】

得られた結果を表4に示す。表4の結果より、次のことが明らかとなった。

- 1) ヨウ化銀乳剤で  $0.3\mu\text{m}$  以上の大サイズのハロゲン化銀乳剤と本発明のヨウ化銀錯形成剤を用いることによって、高感度で、かつ  $D_{min}$  が低く、膜の透明度（クリアネス）の良好な画像が得られる。
- 2)  $0.25\mu\text{m}$  以下の微粒子ヨウ化銀乳剤では、添加量を増やしても感度の増加は僅かであるのに対して、本発明の  $0.3\mu\text{m}$  以上の大サイズ乳剤を用いることによって始めて高感度が得られる。
- 3)  $0.3\mu\text{m}$  以上の大サイズ乳剤は、熱現像する前の膜のヘイズは極めて高くなったが、熱現像後は本発明のヨウ化銀錯形成剤によって減少し、クリアにな

り、かつ画像保存性（プリントアウト性）優れる。

4)  $0.3\mu\text{m}$ 以上の臭化銀粒子は、撮影感材としての十分な感度を有しているが、本発明のヨウ化銀錯形成剤によりハロゲン化銀粒子の溶解現象が起こらないため、熱現像後も高いヘイズが残存し、画像保存性が劣悪であった。

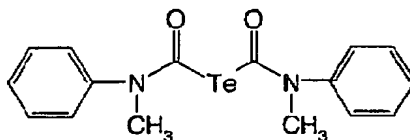
【0532】

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

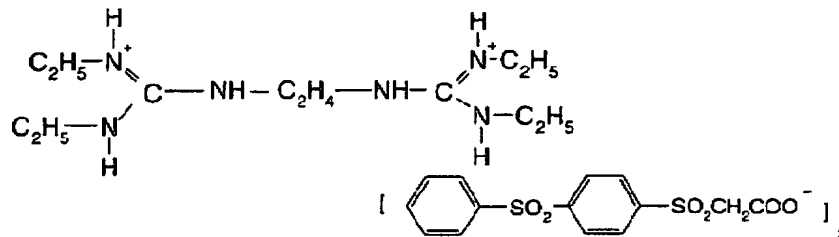
【0533】

【化58】

テルル増感剤 C



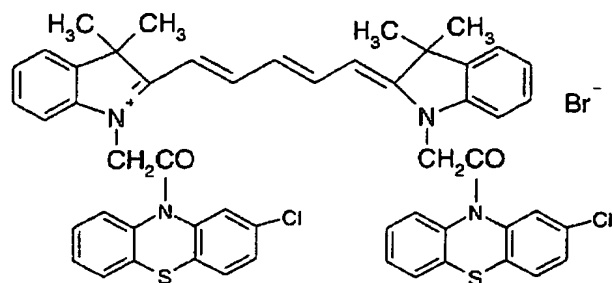
塩基プレカーサー化合物-1



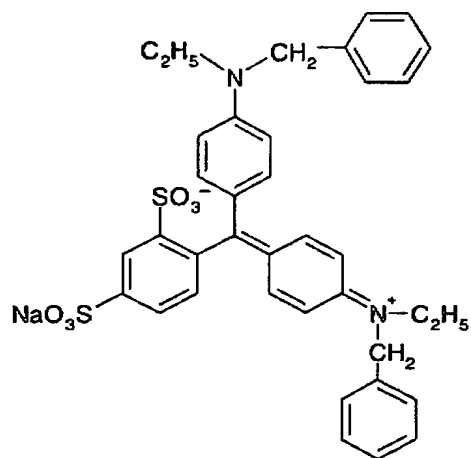
【0534】

【化59】

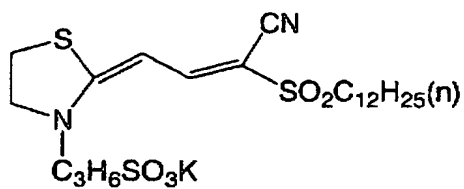
シアニン染料化合物-1



青色染料化合物-1



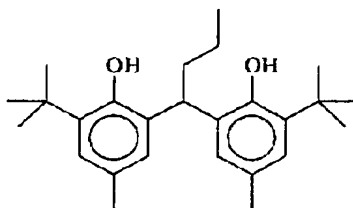
紫外光吸収剤-1



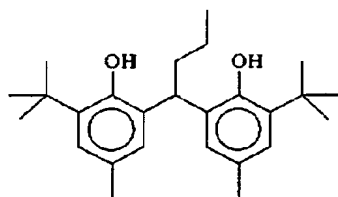
【0535】

【化 60】

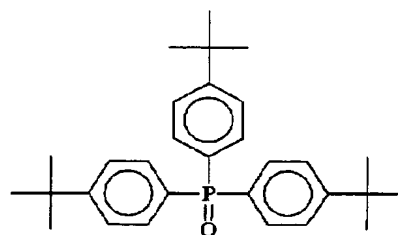
(還元剤-1)



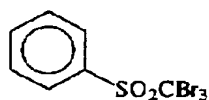
(還元剤-2)



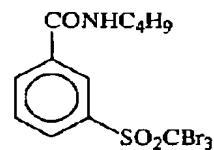
(水素結合性化合物-1)



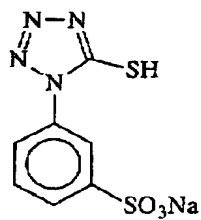
(ポリハロゲン化合物-1)



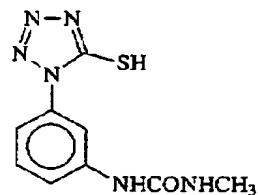
(ポリハロゲン化合物-2)



(メルカプト化合物-1)



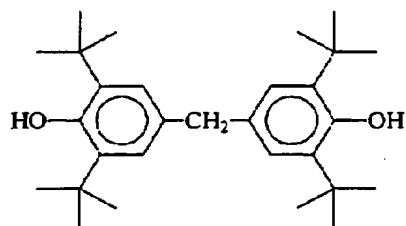
(メルカプト化合物-2)



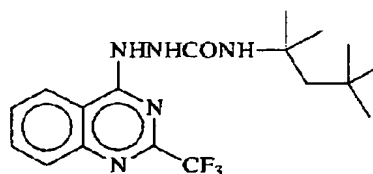
【0536】

【化 61】

(色調調整剤-1)



(現像促進剤-1)



【0537】

## 【化 6 2】

(F-1)



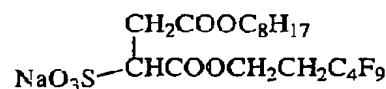
n = 5 ~ 11 の混合物

(F-2)

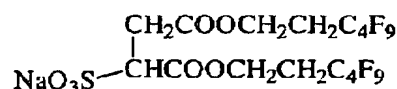


n = 5 ~ 11, m = 5 ~ 15 の混合物

(F-3)



(F-4)



## 【0538】

## 実施例 3

## 1) 支持体

厚み175 $\mu\text{m}$ 、青色染料（1, 4-ビス（2, 6-ジエチルアニリノアントラキンノン）で青色着色したPET支持体の両面に実施例1の処方①の下塗りを施した。

## 【0539】

## 2) 塗布試料の作成

この支持体の両面に、実施例2の試料2-14と同じ組成の画像形成層、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層を同時塗布し、乾燥した。すなわち、塗布銀量が脂肪酸銀とハロゲン化銀の合計で1.65g/m<sup>2</sup>の画像形成層を支持体の両面に有する塗布銀量が合計で3.3g/m<sup>2</sup>の熱現像感光材料を作成した。

## 【0540】

## 3) 性能評価

このように準備した両面塗布感光材料を、以下の様に評価した。

富士フイルム（株）社製のXレイレギュラスクリーンHI-SCREEN B3（蛍光体としてCaWO<sub>4</sub>を使用。発光ピーク波長425nm）を2枚使用して、その間に試料を

挟み、像形成用組立体を作成した。この組立体に、0.05秒のX線露光を与え、X線センシトメトリーを行った。使用したX線装置は、東芝（株）製の商品名DRX-3724HDであり、タングステンターゲットを用いた。三相にパルス発生器で80kVpの電圧をかけ、人体とほぼ等価な吸収を持つ水7cmのフィルタを通したX線を光源とした。距離法にてX線露光量を変化させ、 $\log E = 0.15$ の幅でステップ露光を行なった。露光後に、下記の熱現像処理条件で熱現像処理した。得られた画像の評価を濃度計により行った。

#### 【0541】

富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLの熱現像部を改造し、両面から加熱できるようにした熱現像機を製作した。また、熱現像部の搬送ローラーをヒートドラムに変更することによりフィルムシートの搬送が可能になるように改造した。4枚のパネルヒーターを112℃-118℃-120℃-120℃に設定し、ヒートドラムの温度は120℃に設定した。さらに、搬送速度を速めて合計14秒になるように設定した。

#### 【0542】

一方、富士写真フイルム（株）社製の湿式現像方式のレギュラー感材RX-Uを同じ条件で露光し、富士写真フイルム（株）社製の自動現像処理機CEPRO S-M2、処理液CE-D1で45秒処理した。

これらの本発明の熱現像感光材料で得られた画像と湿式現像方式で得られた画像の写真性を比較した結果、同等の良好な性能であった。

#### 【0543】

##### 実施例 4

##### 1) 試料の作成

実施例3と同様にして、両面感光材料を作成した。

実施例3の試料からの変更点は次の2点である。

①ハロゲン化銀乳剤として乳剤Kを使用し、増感色素1と2によりオルソ分光増感を最適に行った。

②画像形成層と支持体との間にクロスオーバーカット層を設けた。

#### 【0544】

(クロスオーバーカット層塗布液の調製)

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製) 17 g、ポリアクリルアミド 9.6 g、上記実施例2の塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a) 70 g、特開平11-231457号記載のオルソ熱消色染料-1 ( $\lambda_{\max}=566\text{ nm}$ ) を含有するオルソ染料固体微粒子分散液(染料固形分3%:実施例2の染料固体微粒子分散液と同様にして調整した)を56 g、ベンゾイソチアゾリノン0.03 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2 g、および水844 mlを混合して、クロスオーバーカット層塗布液を調製した。

【0545】

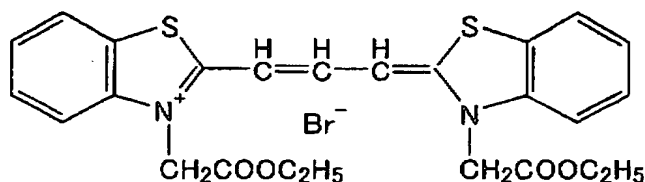
(塗布試料の作成)

クロスオーバーカット層、画像形成層、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層を支持体の両面に同時塗布し、乾燥した。クロスオーバーカット層はオルソ熱消色染料の固形分塗布量が $0.04\text{ g/m}^2$ になるような流速に調製した。他の層の塗布量は実施例3と同様にした。

【0546】

オルソ熱消色染料-1

【化63】



【0547】

2) 性能評価

蛍光スクリーンとして、富士フイルム(株)社製のXレイオルソスクリーンHG-M(蛍光体としてテルビウム付活ガドリニウムオキシスルフィド蛍光体を使用。発光ピーク波長 $545\text{ nm}$ )を用いた以外は、実施例3と同様にして、X線露光、熱現像を行った。

【0548】

一方、同じ条件で露光した富士写真フイルム（株）社製のオルソシステム用感光材料 S H R - S 3 0 を富士写真フイルム（株）社製の自動現像処理機 C E P R O S - M 2、処理液 C E - D 1 - M 2 で 4 5 秒処理した画像を作成した。

両者の写真性能を比較した結果、同等の良好な写真性であった。

感度の測定は、現像処理を熱現像処理にしたこと以外は特許第3083647号公報の実施例 1 と同様にして実施した。その結果、感度は 0. 0 0 7 6 ルクス・秒であった。

クロスオーバーの測定は、現像処理を熱現像処理にしたこと以外は特開平11-142723号の実施例1と同様にして測定した。その結果、クロスオーバーは 7 % であった。

#### 【 0 5 4 9 】

##### 実施例 5

##### 1) 試料の作成

実施例 2 と同様片面感光材料を調製した。

ただし、画像形成層は上層と下層の2層塗布とし、塗布銀量（脂肪酸銀ハロゲン化銀の合計）をそれぞれ  $0.8\text{g}/\text{m}^2$  になるようにした。使用したハロゲン化銀乳剤は、上層に乳剤 I、下層に乳剤 J を使用し、それぞれ増感色素 1 と 2 によりオルソ分光増感を最適に行った。

また、バック層であるハレーション防止層塗布液中に用いる染料固体微粒子分散物は、実施例 4 のオルソ熱消色染料の染料固体分散物に置き換えた。

#### 【 0 5 5 0 】

##### 2) 性能評価

こうして得られたオルソ増感片面感光材料を下記のように評価した。

蛍光スクリーンとして、富士写真フイルム（株）社製の乳房撮影用蛍光スクリーン U M M A N M O F I N E（蛍光体としてテルビウム付活ガドリニウムオキシスルフィド蛍光体を使用。発光ピーク波長 5 4 5 n m）を用いた。試料の画像形成層面とスクリーンの保護層を密着させ、富士写真フイルム（株）社製 E C M A カセットに装填した。X線管球から順番に、カセット天板、フィルム、スクリーンとなるように配置してX線照射を行った。



## 【0551】

X線源としては、市販のマンモ撮影用装置である東芝（株）製、DRX-B1356ECを用いた。三相電源で26 kVpで動作させたMoターゲット管に1 mmのBeと、0.03 mmのMo及び2 cmのアクリルフィルターを透過したX線を用いた。距離法にてX線露光量を変化させ、 $\log E = 0.15$ の幅でステップ露光を1秒間の露光で行なった。

露光後に、実施例2と同様に熱現像処理を行った。

## 【0552】

一方、同じ条件で露光した富士写真フイルム（株）社製のマンモ感材UM-M AHCを富士写真フイルム（株）社製の自動現像処理機CEPROS-M2、処理液CE-D1で90秒処理した画像を作成した。

両者の写真性能を比較した結果、同等の良好な写真性であった。

## 【0553】

また、現像処理を熱現像処理にしたこと以外は特開平10-62881号の実施例記載の方法で、熱現像感光材料の感度を求めたところ、0.021ルクス・秒であった。また、カブリ+0.25とカブリ+2.0の濃度点を結ぶ階調を求めたところ、4.1であった。

## 【0554】

## 実施例6

実施例3と同様にして両面感光材料を作成した。

ただし、支持体はPEN（ポリエチレンナフタレート）に変更した。

市販のポリエチレン-2,6-ナフタレートを300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し140℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定し175  $\mu$ mのフィルムを得た。支持体にコロナ放電を行った。コロナ放電処理はピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6 KVAモデルを用い、30 cm幅支持体を20 m/分で処理する。このとき、電流・電圧の読み取り値より被処理物は、0.375 KV・A・分/m<sup>2</sup>の処理がなされた。処理時の放電周波数は9.6 KHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは、1.6 mmであった。下塗りは、実施例1の支持体と同様の手法で

行なった。

【0555】

こうして得られた両面塗布熱現像感光材料を以下の様に評価した。

蛍光スクリーンとして、Du Pont 社製のウルトラビジョンファーストデ  
ィテール (UV) を使用して、本発明の試料の両側に密着させ、0.05 秒の X  
線露光を与え、X 線センシトメトリーを行なった。露光量の調整は、X 線管球とカ  
セッテとの距離を変化させることにより行なった。

露光後に、実施例 3 と同様に熱現像処理した。

その結果、実施例 3 と同様に優れた画像が得られた。

【0556】

【発明の効果】

本発明により、高感度で、熱現像処理後の膜のヘイズが少なくクリアな画像が  
得られる熱現像感光材料、および画像形成方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

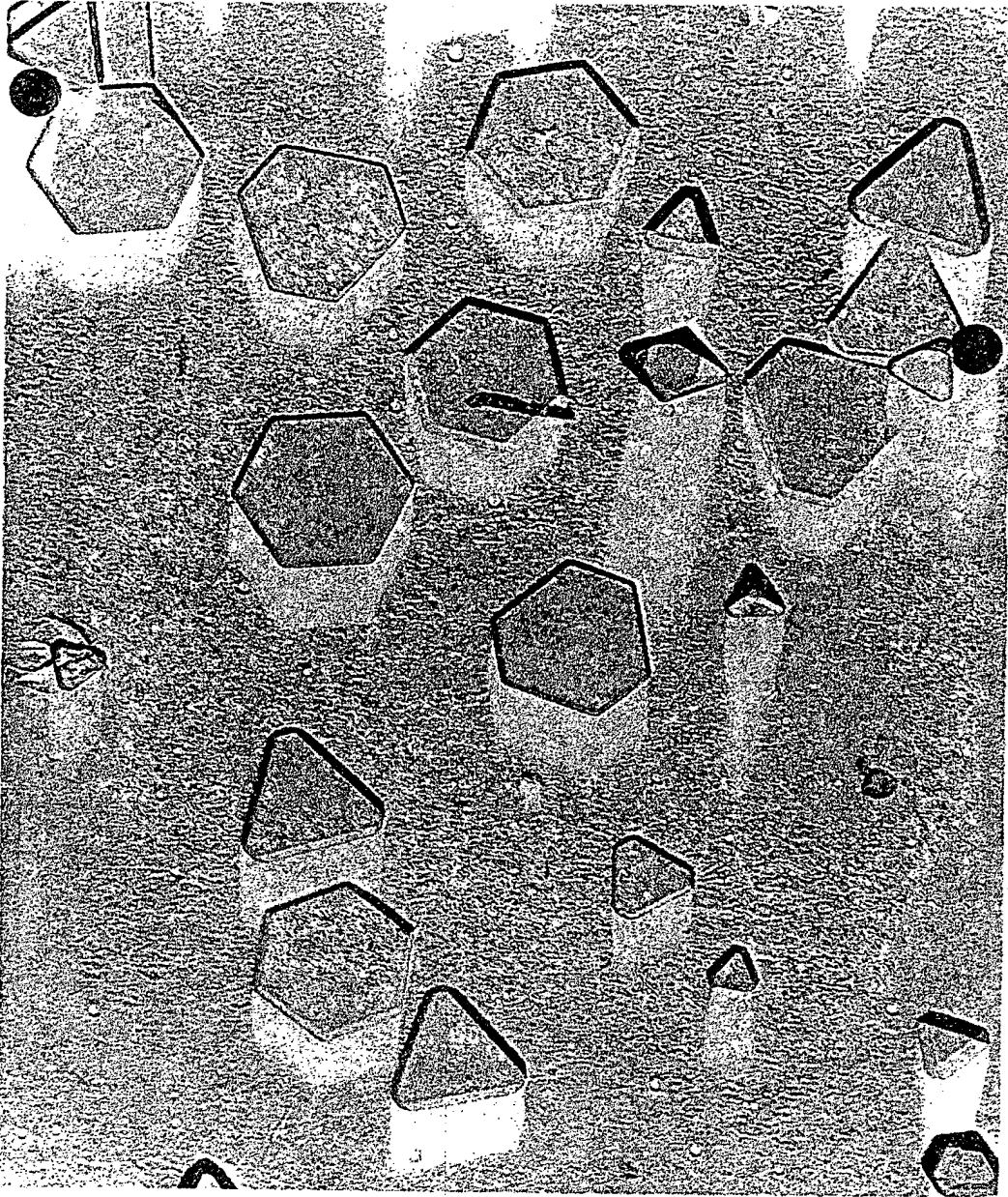
【図 1】 本発明のヨウ化銀乳剤の電子顕微鏡写真である。

【図 2】 本発明の熱現像感光材料の熱現像前と熱現像後の分光吸収スペクト  
ルである。実線は、熱現像前の分光吸収スペクトルであり、点線は熱現像後の分  
光吸収スペクトルである。

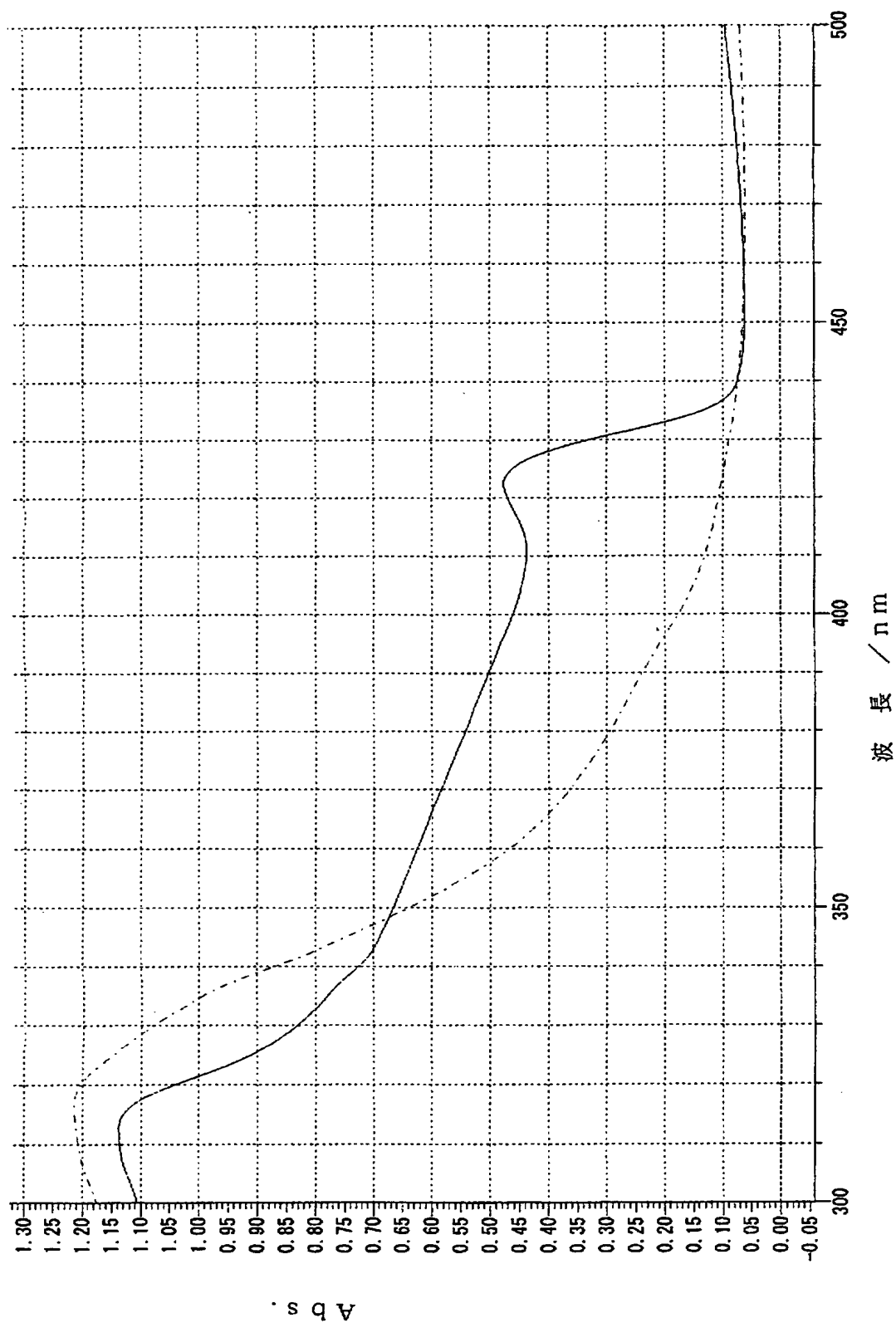
【図 3】 本発明の熱現像感光材料の熱現像前と熱現像後の超薄切片電子顕微  
鏡写真である。写真 (A) は、熱現像前の試料についてであり、写真 (B) は熱  
現像後の試料についての写真である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【図 3】



Phot. A



Phot. B

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、高感度でかつ膜の透明性に優れた熱現像感光材料、および画像形成方法を提供することである。

【解決手段】 支持体の一方面上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、前記感光性ハロゲン化銀が、1) ヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であり、かつ、2) 平均球相当直径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 6 7 6 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社